

**Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen zwischen
Strukturänderungen, Lichtabsorption und
Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Anwendung
auf die Pyridinium-N-phenolat-betaine**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Reinhard Müller
aus Kassel

Marburg/Lahn 1973

**Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen zwischen
Strukturänderungen, Lichtabsorption und
Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Anwendung
auf die Pyridinium-N-phenolat-betaine**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Reinhard Müller
aus Kassel

Marburg/Lahn 1973



Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am 15. 12. 1973

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 12. 1973

Berichterstatter : Prof. Dr. C. Reichardt

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553805_0022

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Theoretischer Teil</u>	9
1.1. Einleitung und Problemstellung	9
1.2. Theoretische Grundlagen	13
1.2.1. Das Prinzip der Linearen Beziehungen zwischen Freien Enthalpien (LFE-Beziehungen)	13
1.2.2. Die Anwendung des Prinzips der LFE-Beziehungen auf UV/Vis-spektroskopische Reaktionsserien	20
1.3. Die Anwendung von LFE-Beziehungen zur Beschreibung des Substituenteneinflusses auf die Lichtabsorption der Pyridinium-N-phenolat-betaine <u>1</u>	25
1.3.1. Synthese und UV/Vis-Spektren der Pyridinium-N-phenolat-betaine <u>1</u>	25
1.3.2. Der Einfluß des Substituenten auf die Anregungsenergie der längstwelligsten Absorption der Pyridinium-N-phenolat-betaine <u>1</u>	30
1.4. Bekannte LFE-Beziehungen zwischen Strukturparametern und Lichtabsorption organischer Verbindungen	40
1.4.1. LFE-Beziehungen zwischen der Verschiebung einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines π -Elektronensystems (S) und dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S	41

1.4.2.	LFE-Beziehungen zwischen der Verschiebung der Charge-Transfer-Absorptionsbande eines Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexes (S) und dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S	44
1.4.3.	LFE-Beziehungen zwischen der Verschiebung einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines π -Elektronensystems (S) und dem Einfluß eines Substituenten X im Medium M	46
1.4.4.	LFE-Beziehungen zwischen der Verschiebung einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines Azofarbstoffes (S) und dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S beim Übergang von der konjugierten Säure (S-H ⁺) in die Farbbase (S)	52
1.4.5.	Zusammenfassende Diskussion der bekannten LFE-Beziehungen zwischen Strukturparametern und Lichtabsorption organischer Verbindungen	64
1.5.	Der Einfluß von Substituenten und Lösungsmitteln auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Pyridinium-N-phenolat-betaine <u>1</u>	66
1.5.1.	Alkylierung des Pyridinium-N-phenolat-betains <u>1</u> mit Methyljodid	66
1.5.2.	Der Einfluß des Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit	68
1.5.3.	Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit	71
1.6.	Zum Einfluß des Lösungsmittels auf Absorptions- und Reaktionskonstanten	74
1.6.1.	Herleitung und Diskussion einer Mehrparameter-LFE-Beziehung zur simultanen Korrelation von Geschwindigkeitskonstanten oder Anregungsenergien mit Struktur- und Mediumparametern	74
1.6.2.	Experimentelle Untersuchungen zur Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- und der Reaktionskonstanten einschließlich der Pyridinium-N-phenolat-betaine <u>1</u>	79
1.7.	Zusammenfassung	86

2.	<u>Experimenteller Teil</u>	89
2.1.	Präparativer Teil	89
2.1.1.	Vorbemerkungen	89
2.1.2.	Synthese substituierter Pyridinium-N-phenolat-betaine <u>1</u>	89
2.2.	UV/Vis-spektroskopische und reaktionskinetische Untersuchungen	95
2.2.1.	Geräte, vorbereitende Versuche, Methodik	95
2.2.2.	Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchungen	97
3.	<u>Anhang:</u> Liste der in dieser Arbeit verwendeten Substituentenkonstanten	100
4.	<u>Literaturverzeichnis</u>	102

In dieser Arbeit bedeuten Zahlen in eckigen Klammern [] Hinweise auf das Literaturverzeichnis.

1. Theoretischer Teil

1.1. Einleitung und Problemstellung

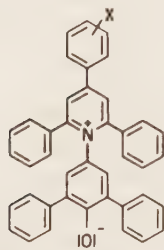
In den vergangenen Jahrzehnten ist der Umfang der Kenntnisse über reaktionskinetische und thermodynamische Daten organisch-chemischer Reaktionen stark angewachsen. Diese Akkumulation des empirischen Materials erlaubte es in zunehmendem Maße, sowohl die Zusammenhänge zwischen beobachteten Fakten mathematisch zu formulieren als auch über die so erreichte "Überschaubarkeit" ein tieferes Verständnis für die physikalisch-chemischen Voraussetzungen zu gewinnen, welche die Geschwindigkeiten, Gleichgewichte und Mechanismen organischer Reaktionen bestimmen. Die enge gegenseitige Wechselwirkung zwischen Experiment und Theorie im Grenzgebiet zwischen der Organischen und der Physikalischen Chemie hat inzwischen - wie ein wissenschaftlicher Verlag in allerjüngster Vergangenheit konstatieren konnte [1] - zur Entwicklung eines neuen Spezialgebietes, der Physikalischen Organischen Chemie, geführt.

Im Rahmen der mathematischen Beschreibung empirischer Beobachtungen und ihrer theoretischen Durchdringung, wie sie sich die Physikalische Organische Chemie zur Aufgabe stellt, nimmt das Prinzip der "linearen Beziehungen zwischen Freien Enthalpien" (kurz: LFE-Beziehungen, 'linear free energy relationships') eine hervorragende Stellung ein. Diese Formulierung einer Proportionalität zwischen einer bestimmten experimentellen Größe einer Reihe ähnlicher Reaktionen und einer Observablen einer anderen Reihe wurde von L. P. HAMMETT vor über dreißig Jahren an der Beobachtung des Substituenteneinflusses auf die Reaktivität benzo-ider [2] Verbindungen entwickelt ("HAMMETT-Gleichung", [3a]). Seitdem sind LFE-Beziehungen erfolgreich zur Beschreibung experimenteller Beobachtungen auch aus entfernteren und Nachbargebieten der Organischen Chemie (z. B. Anorganische Chemie, Massenspektrometrie, Enzymologie, Pharmakologie; [4]) herangezogen und zum Gegenstand theoretischer Diskussionen [5] gemacht worden.

Von Anfang an wurde dabei den Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen ein besonders großes Interesse entgegengebracht. Die

systematische Untersuchung der Beziehungen zwischen der Struktur und den spektroskopischen Eigenschaften organischer Moleküle unter dem Aspekt der LFE-Beziehungen ist demgegenüber relativ jungen Datums [4, 5a]. Während jedoch z. B. die Kernresonanz-Spektroskopie inzwischen eine große Fülle an Tatsachenmaterial erbracht und ihr Beitrag in umfassenden Übersichten seinen Niederschlag gefunden hat (z. B. [4], Kap. 4, S. 143 ff.), sind andere Bereiche des spektroskopischen Verhaltens organischer Moleküle - insbesondere der der Elektronenanregungsspektroskopie - bisher wenig untersucht und im Zusammenhang dargestellt worden.

Die vorliegende Arbeit soll in mehrfacher Hinsicht einen Beitrag zur Schließung dieser Lücke liefern. Zur experimentellen Untersuchung von LFE-Beziehungen zwischen UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften und Strukturänderungen schien dabei ein bereits bekanntes Substrat, das Pyridinium-N-phenolat-betain 1, besonders



1

geeignet. Dieser Farbstoff, dessen solvatochromes Verhalten von DIMROTH und REICHARDT bereits erfolgreich zur Charakterisierung der Lösungsmittelpolarität herangezogen wurde [6], läßt eine als LFE-Beziehung formulierbare Abhängigkeit der Lage der langwelligen, solvatochromen Absorptionsbande von der Natur des Substituenten X erwarten, als deren Maßzahl die Substituentenkonstante σ nach HAMMETT [3] betrachtet werden kann. Die außergewöhnlich stark ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit dieser Bande sollte darüber

hinaus möglicherweise als Sonde zum Erkennen spezifischer Wechselwirkungen zwischen Solvens und Substituent geeignet sein und auf diese Weise Aufschluß über die Abhängigkeit der Substituentenkonstanten σ vom Lösungsmittel geben können.

Es war weiterhin von Interesse, mit Hilfe des solvatochromen Farbstoffes 1 die Abhängigkeit der "Absorptionskonstanten" ρ_s (vgl. Abschnitt 1.2.2., S. 22) vom Solvens zu studieren. Diese Größe, die der Reaktionskonstanten ρ der HAMMETT-Gleichung (vgl. Abschnitt 1.2.1., Gleichung (11), S. 17) völlig analog ist, stellt ein Maß für die Suszeptibilität dar, mit der die Bandenverschie-

bung im Elektronenspektrum auf die Variation des Substituenten X anspricht. Über ihre Abhängigkeit vom umgebenden Medium ist bisher nichts bekannt.

Die Aussagen über Größe und Vorzeichen von Absorptionskonstanten und vor allem ihr Vergleich mit den Ergebnissen anderer UV/Vis-spektroskopischer LFE-Beziehungen setzen ein einheitliches Verfahren zu ihrer Berechnung voraus. Die bisher beschriebenen LFE-Beziehungen dieser Art sind jedoch entweder unterschiedlich formuliert oder sie bedienen sich verschiedener Sätze von Substituentenkonstanten. Der sich daraus ergebende Mangel sowohl an Einheitlichkeit untereinander als auch an Kompatibilität mit reaktionskinetischen und thermodynamischen LFE-Beziehungen soll im Rahmen dieser Arbeit durch Neuberechnung der bisher bekannten Beispiele auf gemeinsamer Basis beseitigt werden.

Die experimentellen Untersuchungen an dem Farbstoff 1 sollten schließlich auf reaktionskinetische LFE-Beziehungen ausgedehnt werden. Es ist wahrscheinlich, daß die Geschwindigkeit der nukleophilen Substitution eines geeigneten Reagens durch den Phenolat-Sauerstoff vom Lösungsmittel abhängig ist. Falls dieser Solvens- einfluß den gleichen Faktoren gehorcht, deren Summe man unter dem Begriff "Polarität" des Lösungsmittels zusammenfaßt [7a], so sollte eine LFE-Beziehung zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten, $\log k_2$, und einem geeigneten Parameter der Lösungsmittelpolarität existieren. Da nun eine solche Skala von Polaritätskennzahlen (E_T -Werte von DIMROTH und REICHARDT [6]) über das solvatochrome Verhalten eben dieses Pyridinium-N-phenolat-betains 1 ($X = H$) definiert ist, wäre damit zum ersten Mal der Einfluß der Lösungsmittelpolarität sowohl auf das UV/Vis-spektroskopische als auch auf das reaktionskinetische Verhalten ein und desselben Substrates untersucht und unter Umständen ein erster experimenteller Hinweis auf die Äquivalenz beider Prozesse hinsichtlich ihrer Anwendung zur empirischen Charakterisierung der Lösungsmittelpolarität gegeben.

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen spektroskopischen und reaktionskinetischen Ansätzen zur Definition empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität [6b, 7] berührt eine andere, nämlich die nach der Vergleichbarkeit von Absorptionskonstanten ρ_s und Reaktionskonstanten ρ . Eine Aussage darüber, ob diese beiden

Größen über ihre formal analogen Definitionen (Gleichung (11), S. 17 und Gleichung (17), S. 22) hinaus in einem bestimmten, mathematisch formulierbaren Zusammenhang miteinander stehen, läßt sich nur durch experimentelle Untersuchungen an ein und demselben Substrat begründen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der substituierten Betaine 1 mit einem geeigneten Reagens mußten daher gemessen und die daraus ermittelten Reaktionskonstanten ρ mit den bereits erwähnten Absorptionskonstanten ρ_s verglichen werden.

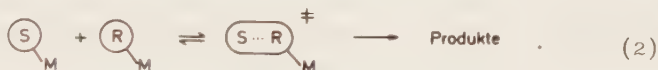
1.2. Theoretische Grundlagen

1.2.1. Das Prinzip der Linearen Beziehungen zwischen Freien Enthalpien (LFE-Beziehungen)

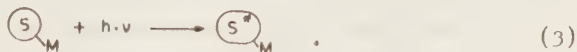
Die chemische Reaktion eines Substrates S mit einem Reagens R, die in einem Medium M ablaufen und in einem Gleichgewicht zu dem Produkt P führen möge, läßt sich allgemein in der Form



formulieren. Substrat, Reagens und Produkt befinden sich dabei im Elektronen-Grundzustand. Man kann der Reaktion nach Gleichung (1) eine ähnliche an die Seite stellen, bei der in einem Medium M ein Substrat S mit einem Reagens R zunächst einen aktivierten Komplex $(\text{S} \cdots \text{R})^{\ddagger}$ bildet, der dann seinerseits in Produkte oder Edukte zerfallen kann:



Faßt man den Begriff der "chemischen Reaktion" und den des "Reagens" weiter, so lassen sich auch die Wechselwirkungen eines Energiequantums der Energie $h \cdot \nu$ mit einem Substrat S unter Bildung eines angeregten Zustandes von S in analoger Weise formulieren:



Die quantitative Beschreibung jeder dieser Reaktionen (1), (2) und (3) verfolgt nun das Ziel, Aussagen über die Größe bestimmter Energien zu machen, welche für die Änderungen des Systems vom Ausgangszustand (linke Seite der Gleichungen) zum Endzustand (rechte Seite der Gleichungen) charakteristisch sind. Das ist für Gleichung (1) die Freie Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 , für Gleichung

chung (2) die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ und für Gleichung (3) die Anregungsenergie E_T ("Übergangsenergie, 'transition energy'). Wegen der formalen Ähnlichkeit der drei Reaktionsschemata lassen sich die verschiedenen physikalischen Veränderungen eines Systems aus Substrat, Reagens und Medium unter dem gleichen Aspekt - nämlich der Änderung einer Energiegröße - diskutieren.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit dieser Energiegröße von der Struktur der Komponenten wird man zweckmäßigerweise in einer Reihe von Experimenten jeweils nur einen der Reaktionspartner systematisch variieren. Eine Anzahl solcher Experimente soll im folgenden als "Reaktionsserie" bezeichnet werden. Berücksichtigt man, daß einerseits die Unterscheidung zwischen Substrat und Reagens hinsichtlich der Änderung der Energie willkürlich und andererseits die Größe des absorbierten oder emittierten Lichtquants in Gleichung (3) durch die Forderung der "Resonanz" mit dem Substrat vorgegeben ist, so erkennt man, daß innerhalb einer Reaktionsserie nach (1), (2) oder (3) prinzipiell nur ein "Strukturparameter" oder ein "Mediumparameter" variiert werden kann ⁺). Dabei soll zunächst noch offenbleiben, welche physikalische Größe eines Systems diesen beiden Parametern im konkreten Fall zugeordnet werden soll.

Der Vergleich des experimentellen Materials einer Vielzahl chemischer Reaktionen zeigte nun, daß bestimmte Größen einer Reaktionsserie A anderen oder gleichen Größen einer Reaktionsserie B proportional sind, wenn beide Reaktionsserien den gleichen systematischen Veränderungen eines Struktur- oder Mediumparameters unterworfen werden. So lassen sich beispielsweise die Geschwindigkeitskonstanten k_1^B der alkalischen Verseifung meta- und para-substituierter Benzoessäureäthylester (Reaktionsserie B) mit den Dissoziationskonstanten K_1^A der meta- und para-substituierten Benzoessäuren (in Wasser, 25°; Reaktionsserie A) linear miteinander verknüpfen:

⁺) Die Abhängigkeit der betrachteten Energiegröße von anderen äußeren Parametern - z. B. der Temperatur, dem Druck - soll im Rahmen dieser Erörterungen nicht diskutiert werden; diese werden innerhalb einer Reaktionsserie stets konstant gehalten.

$$\log k_i^B = m \cdot \log K_i^A + \text{const.}; \quad (4)$$

der Index i symbolisiert den gleichen Strukturparameter (d. h. hier: gleiche Substitution am Benzolring) in beiden Reaktionsserien.

Auf der anderen Seite lassen sich (wie diese Arbeit ausführlich zeigen wird) auch die UV/Vis-Absorptions-Wellenzahlen $\bar{\nu}_i^C$ organischer Farbstoffe ("Reaktionsserie" C) nach Gleichung (5) mit $\log K_i^A$ korrelieren ⁺):

$$\bar{\nu}_i^C = m' \cdot \log K_i^A + \text{const.}'. \quad (5)$$

Die Größen $\log K_i^A$, $\log k_i^B$ und $\bar{\nu}_i^C$ sind jedoch ihrerseits den oben angesprochenen Energien proportional, wie Gleichung (6) (van't HOFFsche Gleichung), Gleichung (7) (EYRING-Gleichung) und Gleichung (8) zeigen:

$$\lg K = - \frac{\Delta G^0}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad , \quad (6)$$

$$\lg k = \lg \frac{R \cdot T}{N_L \cdot h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad , \quad (7)$$

$$\bar{\nu} = \frac{E_T}{h \cdot c \cdot N_L} \quad , \quad (8)$$

(R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, N_L = LOSCHMIDTsche Zahl, h = PLANCKsches Wirkungsquantum, c = Vakuumlichtgeschwindigkeit).

Gleichung (4) beschreibt demnach eine "lineare Beziehung zwischen Freien Enthalpien". Wegen der formalen und theoretischen Analogie faßt man jedoch auch Beziehungen der Gleichung (5) unter diesem Begriff den LFE-Beziehungen (engl.: 'linear free energy relationships' ⁺⁺)).

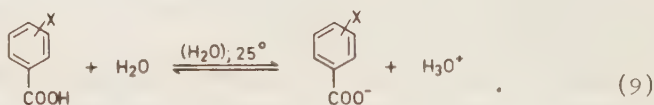
⁺) Werden in "spektralen Reaktionsserien" andere Moleküleigenschaften untersucht, so sind ähnliche Korrelationen mit energie-proportionalen Größen (z. B. Schwingungsfrequenzen ν , chemische Verschiebungen σ) zu formulieren.

⁺⁺) Unter der amerikanischen Bezeichnung der 'GIBBS' free energy', Symbol F, ist die Zustandsgröße Enthalpie (für Reaktionen unter konstantem Druck) zu verstehen.

Dieses zunächst empirisch gefundene Prinzip der LFE-Beziehungen hat sich seit seiner Formulierung durch HAMMETT [3] in zunehmendem Maße als Ordnungsprinzip experimenteller Daten bewährt. Zudem regte die Existenz derartiger Korrelationen zwischen dem experimentellen Material reaktionskinetischer, thermodynamischer und spektroskopischer Untersuchungen zu einem vertieften Studium der theoretischen und physikalischen Gesetzmäßigkeiten an, die dem Einfluß der Struktur der Komponenten oder des umgebenden Mediums auf so unterschiedliche Eigenschaften eines Systems und ihrer wechselseitigen Verknüpfung zugrundeliegen.

Um das "weite Feld" [8] der LFE-Beziehungen zwischen reaktionskinetischen, thermodynamischen und spektroskopischen Beobachtungen überschaubar zu machen, ist es erforderlich, 'trigonometrische Punkte' zu setzen, indem man die Begriffe "Strukturparameter" und "Mediumparameter" mit Inhalt füllt. Da diese Größen ihrerseits als Summe mehrerer, im einzelnen nicht quantitativ faßbarer Wechselwirkungen zwischen einem Substituenten (oder einem Lösungsmittel) und dem Substrat oder Reagens im Grund-, Übergangs- oder angeregten Zustand angesehen werden müssen, empfiehlt es sich, sie durch eine geeignete Reaktionsserie zu definieren.

Für die Reihe der meta- und para-substituierten Benzolabkömmlinge hat HAMMETT [3] die Dissoziation der entsprechenden Benzoesäuren in Wasser bei 25° (Gleichung (9)) als Standardreaktionsserie vorgeschlagen:



Er definierte einen nur von Natur und Stellung des Substituenten X abhängigen Strukturparameter σ über die relative Größe der Dissoziationskonstanten K gemäß Gleichung (10):

$$\sigma \equiv \lg \frac{K_X}{K_{X=H}} \quad (10)$$

Die "Substituentenkonstante" σ ist also positiv (negativ), wenn der Substituent X die Acidität der Benzoesäure unter den Bedingungen der Gleichung (9) erhöht (erniedrigt).

Überträgt man dieses Verfahren, einen Wert einer Reaktionsserie (hier: der unsubstituierten Benzoesäure, $X = H$) als Nullpunkt der Skala festzulegen (in Gleichung (11) durch den Index 0 symbolisiert), auf andere Reaktionsserien, so geht die allgemeine Formulierung einer LFE-Beziehung (Gleichung (4), S. 15) bei ihrer Anwendung auf die Reaktivität substituierter Benzolderivate in Gleichung (11) über:

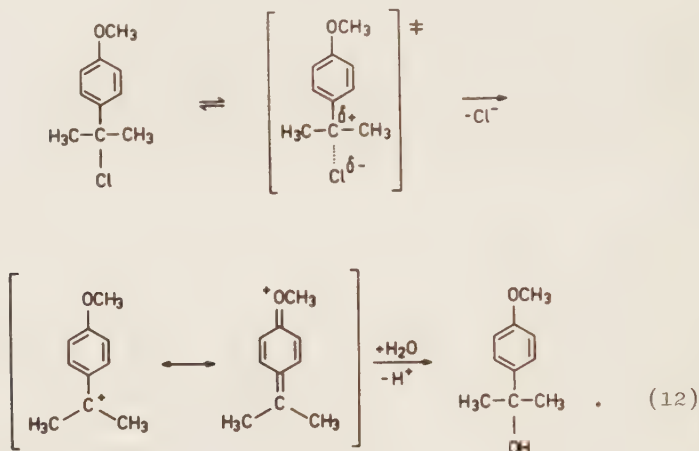
$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho \cdot \sigma \quad (11)$$

Der Proportionalitätsfaktor in dieser als HÄMMETT-Gleichung bekannten LFE-Beziehung, die Reaktionskonstante ρ , ist nur von der Natur der Reaktanden und den Reaktionsbedingungen abhängig; er ist ein Maß für die Suszeptibilität, mit der die Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstante einer betrachteten Reaktion auf Substituentenvariation reagiert. Für die Dissoziation der Benzoesäure in Wasser bei 25° (Gleichung (9)) ist ρ definitionsgemäß gleich +1.000.

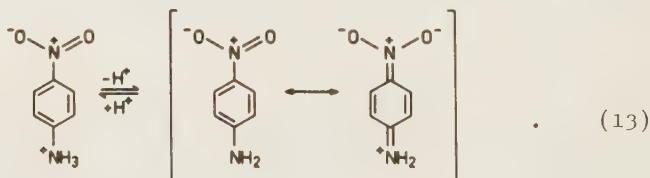
Die HAMMETTschen Substituentenkonstanten σ haben sich in einer Fülle von Reaktionsserien als Strukturparameter bewährt [9]. Eine kritische Übersicht über die z. Zt. zuverlässigsten Zahlenwerte, die auf der Bestimmung der Aciditätskonstanten substituierter Benzoesäuren in Wasser basieren, findet sich bei McDANIEL und BROWN [10]. EXNER [11] bestimmte die σ -Werte für eine Reihe weiterer Substituenten über die Dissoziationskonstanten der entsprechend substituierten Benzoesäuren in wäßrigen Lösungsmittelgemischen.

Die Substituentenkonstanten gemäß den Gleichungen (9) und (10) sind als Strukturparameter für solche Reaktionsserien ungeeignet, bei denen im aktivierten Komplex (oder im Produkt) eine Partiaalladung am Reaktionszentrum durch ausgeprägte mesomere Wechselwirkung mit dem Substituenten besonders stark stabilisiert wird. Als Alternative zu den HAMMETTschen Substituentenkonstanten σ schlugen daher H. C. BROWN und Mitarbeiter [12] für derartige Reaktionen "elektrophile Substituentenkonstanten" σ^+ vor. Ihnen liegt die

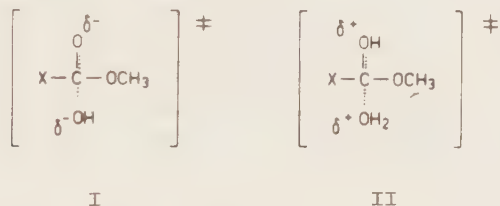
Solvolyse substituierter Cumylchloride in einem Aceton/Wasser-Ge-
misch (90:10) als Standardreaktion zugrunde, die in Gleichung (12)
für die para-Methoxy-Verbindung formuliert ist:



Die Stabilisierung einer negativen Partialladung durch Substituenten mit (-M)-Effekt kann durch analoge Substituentenkonstanten σ^- in entsprechenden LFE-Beziehungen wiedergegeben werden. JAFFÉ [9] (dort als σ^* bezeichnet) sowie BIGGS und ROBINSON [13] definieren diese Strukturparameter über die Dissoziationskonstanten substituierter Phenole oder Anilinium-Ionen (Gleichung (13)):



Wegen der räumlichen Trennung von Substituent und Reaktionszentrum in substituierten Benzolderivaten durch die Beschränkung auf Substitution in meta- und para-Stellung können sterische Einflüsse auf die Größe der Substituentenkonstanten im allgemeinen ausgeschlossen werden. Die nach den Gleichungen (9), (12) und (13) definierten σ^- , σ^+ - und σ^- -Werte sind daher für LFE-Beziehungen mit aliphatischen Substraten im allgemeinen wenig geeignet. TAFT [14] definierte deshalb für diese Reaktionspartner eine Reihe "polarer Substituentenkonstanten" σ^* . Er ging dabei von der Annahme aus, daß die aktivierten Komplexe der alkalisch (I) und sauer (II) katalysierten Hydrolyse der Ester $X\text{-COOCH}_3$



annähernd gleiche räumliche Struktur besitzen, so daß die Differenz der Logarithmen ihrer relativen Geschwindigkeitskonstanten ein Maß für den reinen polaren Effekt sein sollte. Es ist

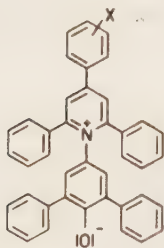
$$\sigma^* = \frac{1}{2.48} \left[\lg \left(\frac{k}{k_o} \right)_{\text{basisch}} - \lg \left(\frac{k}{k_o} \right)_{\text{sauer}} \right], \quad (14)$$

wobei der Index o die Referenzverbindung Essigsäuremethylester (d. h. $X = \text{CH}_3$) bezeichnet.

Wie in Abschnitt 1.3.2. und in Kapitel 1.4. gezeigt werden soll, lassen sich die Substituentenkonstanten σ , σ^+ , σ^- und σ^* mit Erfolg als Strukturparameter bei UV/Vis-spektroskopischen LFE-Beziehungen anwenden. Eine Liste der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zahlenwerte findet sich im Anhang, S.100.

In ganz analoger Weise wie bei der Wahl des Strukturparameters läßt sich ein "Mediumparameter" definieren, indem eine geeignete Reaktionsserie als Standardreaktion willkürlich ausgewählt wird. Dabei sind eine Reaktion oder ein anderer physikalischer Vor-

gang dann geeignet, wenn sie die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen einem Molekül und dem umgebenden Lösungsmittel möglichst umfassend widerspiegeln. Aus der Reihe der Vorschläge zur Definition solcher empirischer Lösungsmittelparameter an Hand eines Referenzvorganges, über die REICHARDT [7] zusammenfassend berichtet hat, wird in dieser Arbeit die Charakterisierung der Lösungsmittelpolarität mit Hilfe der E_T -Werte von DIMROTH und REICHARDT [6] verwendet. Ihnen liegt die Lichtabsorption des Pyridinium-N-phenolat-betains



1

1 ($X = H$) zugrunde, dessen langwellige Bande ausgeprägt solvatochrom ist. Die Übergangsenergie E_T dieser Anregung kann in einer Vielzahl von LFE-Beziehungen mit anderen lösungsmittelabhängigen reaktionskinetischen, thermodynamischen und spektroskopischen Vorgängen korreliert werden [6b] und hat sich dadurch hervorragend als Parameter für die Lösungsmittelpolarität bewährt.

1.2.2. Die Anwendung des Prinzips der LFE-Beziehungen auf UV/Vis-spektroskopische Reaktionsserien

Im vorhergehenden Abschnitt ist die Wechselwirkung eines Lichtquants der Energie $h \cdot \nu$ mit einem Substrat S bereits allgemein und unter dem Aspekt der LFE-Beziehungen als "Reaktion" eingeführt worden, die den reaktionskinetischen und thermodynamischen Reaktionsserien gleichberechtigt gegenübergestellt werden kann. Im folgenden soll die Frage diskutiert werden, auf welche Weise der Substituenteneinfluß auf die Lichtabsorption organischer Farbstoffe als LFE-Beziehung formuliert werden soll, damit sowohl verschiedene Substrate untereinander als auch UV/Vis-spektroskopische mit reaktionskinetischen LFE-Beziehungen verglichen werden können.

Nach Abschnitt 1.2.1. ist prinzipiell jede der Übergangsenergie E_T proportionale Größe - die Frequenz ν , die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ oder die Übergangsenergie E_T selbst - als spektroskopische Variable zur Korrelation mit einem Struktur- oder Mediumparameter geeignet.

Sind letztere auf einen Standardwert (Index o) bezogen, so liefert die Gleichung der gefundenen LFE-Beziehung ebenfalls einen Referenzwert der spektroskopischen Variablen. Die Substituentenabhängigkeit eines spektroskopischen "Überganges kann demnach in einer der HAMMETT-Gleichung (11) (S. 17) ähnlichen Formulierung (15) beschrieben werden:

$$\tilde{\nu}_X - \tilde{\nu}_o = \rho' \cdot \sigma \quad (15)$$

Der Proportionalitätsfaktor ρ' erhält die Dimension 1/cm. Er ist ein Maß für die Suszeptibilität, mit der die "Änderung des Absorptionsmaximums auf den Wechsel des Substituenten X reagiert. Die Konstante ρ' ist nur von der Natur des absorbierenden Substrates und den äußeren Bedingungen abhängig. Die absolute Lage der Absorption im sichtbaren oder ultravioletten Teil des Spektrums, die in der Bezugswellenzahl $\tilde{\nu}_o$ ihren Ausdruck findet, hat hingegen keinen Einfluß auf ρ' , da allein die Bandenverschiebung $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_X - \tilde{\nu}_o$, welche ihrerseits der "Änderung der Anregungsenergie, ΔE_T , proportional ist, betrachtet wird.

Die Tatsache, daß ρ' im Gegensatz zur Reaktionskonstanten ρ der HAMMETT-Gleichung mit einer Dimension behaftet ist ^{*)}, kann als "Schönheitsfehler" in Kauf genommen werden. Bei dem relativ breiten Energieband (von ca. 140 kcal/Mol (200 nm) bis ca. 35 kcal/Mol (800 nm)), das durch Beobachtung der Elektronenanregungs-Spektren experimentell zugänglich ist, erscheint die Division der Bandenverschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ durch die Bezugswellenzahl $\tilde{\nu}_o$ (Gleichung (16)) demgegenüber als unzweckmäßig,

$$\frac{\tilde{\nu}_X - \tilde{\nu}_o}{\tilde{\nu}_o} = \rho'' \cdot \sigma \quad (16)$$

Die Konstante ρ'' ist nun zwar dimensionslos, aber die oben erhobene Forderung nach Vergleichbarkeit der Suszeptibilitäten unterschiedlicher Chromophore wird in ihr Gegenteil verkehrt, da spezielle

^{*)} Daß die Reaktionskonstante ρ die Dimension 1 besitzt, beruht ohnehin nur auf der stillschweigenden Übereinkunft, eine physikalische Größe durch ihre Dimension zu dividieren, sobald ihr Logarithmus in einer physikalischen Gleichung auftritt.

Eigenschaften der betrachteten Farbstoffe (die absoluten Absorptionswellenzahlen $\bar{\nu}_0$) Einfluß auf die Größe ρ gewinnen ⁺).

Die Forderungen der Invarianz der Absorptionskonstanten bei unterschiedlichen Substraten gleicher Empfindlichkeit gegenüber einem Substituentenwechsel einerseits und der Kompatibilität dieser mit den ihnen analogen Größen aus Messungen von Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten andererseits lassen sich jedoch erfüllen, wenn UV/Vis-spektroskopische LFE-Beziehungen nach einem Vorschlag von KOSOWER [16] als

$$\frac{E_{T,X} - E_{T,o}}{2.303 \cdot R \cdot T} = \rho_s \cdot \sigma \quad (17)$$

formuliert werden. In Gleichung (17) bedeuten $E_{T,X}$ und $E_{T,o}$ die Anregungsenergien (Dimension kcal/Mol) der durch X substituierten bzw. der Referenzverbindung ($X = H$ oder CH_3), R die Gaskonstante ($R = 1.986 \text{ cal/Mol} \cdot \text{grad}$) und T die absolute Temperatur; ρ_s ist dann die (dimensionslose) "spektroskopische Reaktionskonstante" oder "Absorptionskonstante". Durch die Gleichung (17) wird die Übergangsenergie E_T der Elektronenanregung formal mit der Freien Standardreaktionsenthalpie ΔG° (Gleichung (6), S. 15) und der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ (Gleichung (7), S. 15) in Beziehung gesetzt ⁺⁺).

⁺) Die Formulierung von LFE-Beziehungen nach Gleichung (16) kann bei der Korrelation von IR-spektroskopischen Daten mit Strukturparametern noch gerechtfertigt sein, solange die "Bezugsschwingung" einer Reihe von Substraten (z. B. die Carbonylschwingungsfrequenz $\nu_{C=O}$ verschiedener Verbindungen des Typs $X-C_6H_4-CO-Y$, vgl. [9]) innerhalb relativ enger Grenzen konstant bleibt. Eine der Gleichung (16) ähnliche LFE-Beziehung, $(\nu^\circ - \nu^S)/\nu^\circ = a \cdot G$ (Gl. (5) auf S. 376 der zit. Arbeit ist in dieser Weise zu korrigieren [15] (1964)), formulierten ALLERHAND und SCHLEYER [15]; mit ihr kann der Einfluß des Lösungsmittels auf die IR-Frequenzen bestimmter funktioneller Gruppen durch einen allein von der Lösungsmittelpolarität abhängigen empirischen Parameter beschrieben werden. ν° und ν^S sind die Valenzschwingungsfrequenzen in der Gasphase bzw. im Lösungsmittel S; der Parameter G des betreffenden Lösungsmittels wird durch die Wahl von Standardbedingungen nach der o. a. Gleichung definiert.

⁺⁺) Gleichung (17) enthält außerdem die Temperatur T als zusätzliche Variable. Die wenigen in dieser Hinsicht untersuchten reaktionskinetischen Reaktionsserien zeigen tatsächlich eine

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die Konstanten ρ' und ρ'' (Gleichungen (15) und (16)) über die Gleichungen (18) und (19) in die Absorptionskonstante ρ_s umgewandelt werden können (dabei ist $T = 298,2 \text{ }^\circ\text{K}$):

$$\rho_s = \frac{h \cdot c \cdot N_L}{2.303 \cdot R \cdot T} \cdot \rho' = 2.095 \cdot 10^{-3} \cdot \text{cm} \cdot \rho' \quad , \quad (18)$$

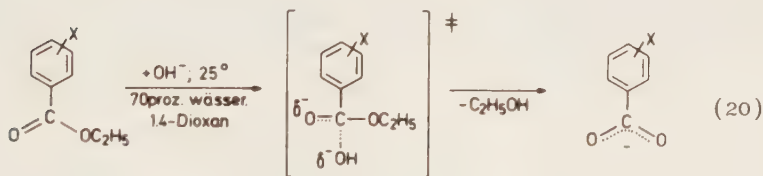
$$\rho_s = \frac{h \cdot c \cdot N_L}{2.303 \cdot R \cdot T} \cdot \tilde{\nu}_0 \cdot \rho'' = 2.095 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu}_0 \cdot \text{cm} \cdot \rho'' \quad . \quad (19)$$

Die physikalische Bedeutung der Reaktionskonstanten ρ und der Absorptionskonstanten ρ_s und ihre durch die Definition konstruierte Nachbarschaft läßt sich am besten durch die Gegenüberstellung zweier Beispiele veranschaulichen:

$$\rho > 0$$

heißt: eine Reaktion, bei der im "Übergangszustand am Reaktionszentrum eine höhere Elektronendichte als im Ausgangszustand auftritt, wird durch Elektronen-Akzeptor-Substituenten beschleunigt ($\Delta G^\ddagger$ wird erniedrigt).

Beispiel ([17], S. 291): $\rho = +1.83$



$$\rho_s > 0$$

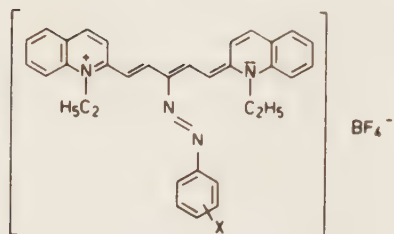
heißt: eine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption, bei der im Grundzustand am "Absorptionszentrum" $^+$) eine höhere Elektronendichte

annähernd reziproke Abhängigkeit der Reaktionskonstanten ρ von der absoluten Temperatur ([5a] (1968), S. 21; [17], S. 293 f.). Ob die "spektroskopische Reaktionskonstante" ρ_s , über deren Temperaturabhängigkeit bisher nichts bekannt ist, sich ebenso verhalten, müssen spätere Untersuchungen zeigen.

$^+$) Unter dem formalen Begriff "Absorptionszentrum" soll das Atom des Molekülgerüsts verstanden werden, an dem die durch den Substituenten X verursachte Störung in das π -Elektronensystem des Chromophors eingekoppelt wird; in diesem Beispiel (21) ist es das γ -Kohlenstoffatom der Pentamethinkette [18].

als im angeregten Zustand auftritt, wird durch Elektronen-Akzeptor-Substituenten hypsochrom verschoben (E_T wird erhöht).

Beispiel ([18], Nr. 18, Tab. 4, S. 58 dieser Arbeit):



$X = H : \lambda_{\max} = 688 \text{ nm}$

$X = p\text{-NO}_2 : \lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$

Lösungsmittel: Methanol

$\rho_s = + 1.63$

(21)

15

Sämtliche in dieser Arbeit beschriebenen LFE-Beziehungen zwischen Substituentenvariation und Lichtabsorption wurden in der Formulierung von Gleichung (17) dargestellt. Die notwendigen Modifizierungen bei der Anwendung des LFE-Prinzips auf Strukturvariationen im Lösungsmittel oder substituentenabhängige Bandenverschiebungen von Azofarbstoffen in saurem oder alkalischem Medium werden dort erläutert (Abschnitte 1.4.3. und 1.4.4.)

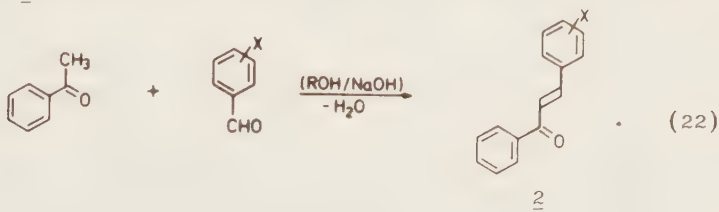
1.3. Die Anwendung von LFE-Beziehungen zur Beschreibung des Substituenteneinflusses auf die Lichtabsorption der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1

Das von REICHARDT [19] synthetisierte Pyridinium-N-phenolat-betain 1 ($X = H, S, 20$) zeigt ein UV/Vis-spektroskopisches Verhalten, das die Existenz einer LFE-Beziehung zwischen den Substituentenkonstanten σ und den Differenzen der Anregungsenergien ($E_{T,X} - E_{T,o}$)/ $2.303 \cdot R \cdot T$ für die Reihe der substituierten Derivate erwarten läßt. Über die Synthese dieser Verbindungen und ihre UV/Vis-spektroskopische Untersuchung wird im folgenden berichtet.

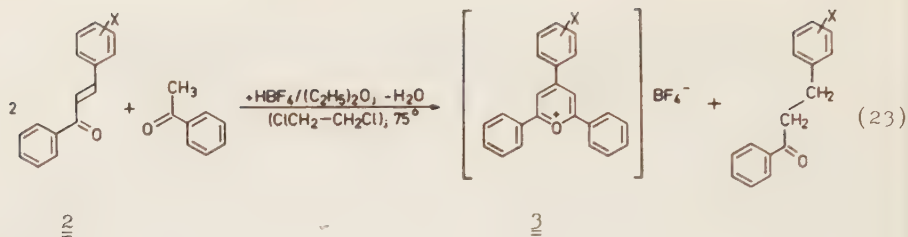
1.3.1. Synthese und UV/Vis-Spektren der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1

Die Darstellung einer Reihe von Farbstoffen 1, die in meta- oder para-Stellung des zum Pyridinium-Stickstoff 4-ständigen Phenylringes durch verschiedene Gruppen X substituiert sind, folgte dem für die Synthese der unsubstituierten Verbindung 1 ($X = H$) vorgegebenen Weg [6a].

Aus Acetophenon und dem entsprechend substituierten Benzaldehyd wurde durch Aldolkondensation in Methyl- oder Äthylalkohol mit Basen das in 3- oder 4-Stellung substituierte Benzalacetophenon (Chalkon) 2 hergestellt,

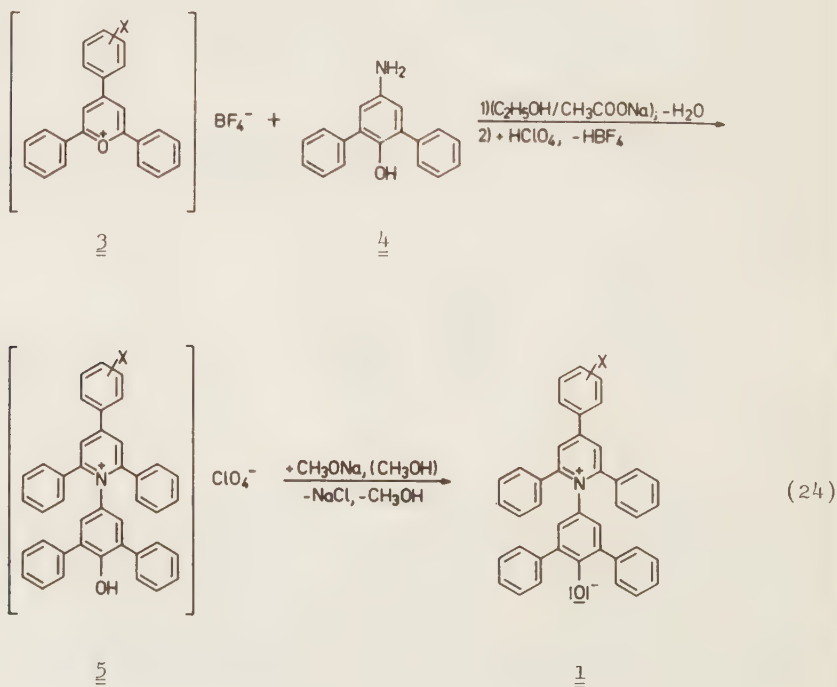


Der Ringschluß des Benzalacetophenons 2 mit einem weiteren Mol Acetophenon zum substituierten 2.4.6-Triphenyl-pyrium-tetrafluoroborat 3 erfolgte nach DIMROTH, REICHARDT und VOGEL [20] in 1.2-Dichloräthan mit ätherischer Tetrafluoroborsäure als Katalysator; dabei wirkt das in der zweifachen molaren Menge eingesetzte Chalkon gleichzeitig als Hydridionenakzeptor, so daß sich die Zugabe von Dehydrierungsreagenzien erübrigt.



Die 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborate $\underline{\underline{3}}$ fielen nach der Zugabe von Diäthyläther meist in hoher Reinheit aus; sie können aus Methanol umkristallisiert werden. Ihre Lösungen in Aceton fluoreszieren stark mit blauer oder grüner Farbe.

Die Kondensation des Pyryliumsalzes $\underline{\underline{3}}$ mit 4-Amino-2,6-diphenyl-phenol $\underline{\underline{4}}$ [21] zum Pyridinium-N-phenol-perchlorat $\underline{\underline{5}}$ gelang in Äthylalkohol mit Natriumacetat und nachfolgender Zugabe von wäßriger Perchlorsäure



Die Perchlorate 5 waren oft schwer kristallin zu erhalten und schieden sich leicht als zäher Sirup aus. In diesen Fällen wurde sofort zum Betain 1 weiterverarbeitet und aus diesem das Pyridinium-N-phenol-perchlorat 5 durch Zusatz von wäßriger Perchlorsäure zu einer Lösung von 1 in Methanol zurückgewonnen.

Das Betain 1 entstand aus dem Phenol 5 durch kurzes Erhitzen in methanolischer Natriummethylatlösung. Es wurde in wäßriger Natronlauge ausgefällt und schließlich durch wiederholte extrahierende Kristallisation aus einem Wasser/Methanol-Gemisch in Form dunkler, blauviolett glänzender oder grünlicher Kristalle erhalten. Ihr Lösungsmittelgehalt war auch nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum über di-Phosphorpentoxid bei 80° nicht genau definiert; das unsubstituierte Betain 1 (X = H) und die para-Nitro-Verbindung 1 (X = p-NO₂) kristallisieren mit zwei Molen Kristallwasser ⁺).

Die UV/Vis-Spektren der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 (X = H, p-OCH₃, p-NO₂) sowie des durch Methylierung des Betains 1 (X = H) mit Methyljodid gewonnenen 2.4.6-Triphenyl-N-[3.5-diphenyl-4-methoxy-phenyl]-pyridinium-jodids 6 (vgl. Kapitel 1.5., S. 66 ff.) sind in Abbildung 1 (S. 28) dargestellt. Die intensive Hauptbande (bei ca. 300 bis 350 nm), die sowohl den Betainen 1 als auch den Pyridinium-N-phenol-perchloraten 5 [6a, 22] und dem Pyridinium-N-anisol-jodid 6 eigen ist, kann dem N-substituierten 2.4.6-Triphenylpyridinium-Kation zugeordnet werden. Nur die Betaine 1 zeigen darüber hinaus eine schwächere Absorptionsbande bei größeren Wellenlängen (ca. 500 bis 550 nm in Methanol), deren Lage vom Lösungsmittel und der Temperatur [6a] ⁺⁺) wie auch vom Substituenten abhängt; die an

⁺) Man kann durch Überschlagsrechnung abschätzen, daß der durch die Einwaage des kristallwasserhaltigen Farbstoffes 1 eingeschleppte Wassergehalt bei spektroskopischen Messungen (weniger als 0.002 Prozent) nicht größer ist als der selbst gut getrockneter Lösungsmittel.

⁺⁺) In allerjüngster Vergangenheit zeigten japanische Autoren [57], daß die Lage dieser Absorptionsbande außerdem vom Druck abhängig ist und das Betain 1 (X = H) nicht nur solvato- und thermochromes, sondern auch piezochromes Verhalten zeigt. Die E_T-Werte von DIMROTH und REICHARDT ([6], vgl. auch S. 19 f. sowie S. 29 f. dieser Arbeit) erweisen sich somit als druckabhängig; sie korrelieren sehr gut mit den ebenfalls druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten, lg (k/k₀), der MENSCHUTKIN-Reaktion (s. [57]).

diesem Elektronenübergang beteiligten Molekülorbitale sollten sich demnach in ihrer Elektronendichte im Bereich des Phenolat-Sauerstoffatoms deutlich unterscheiden.

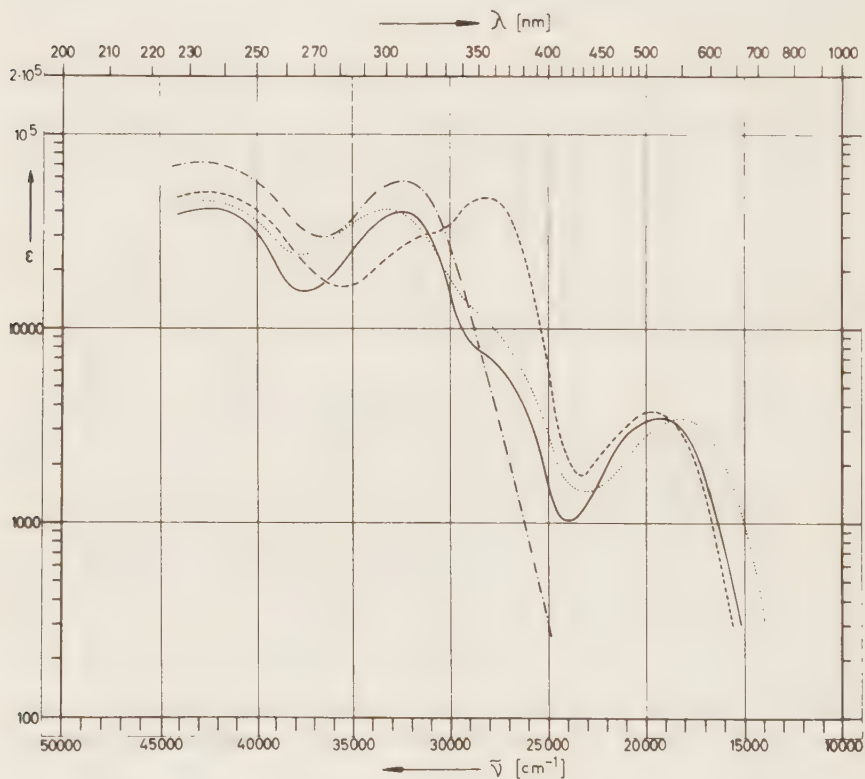


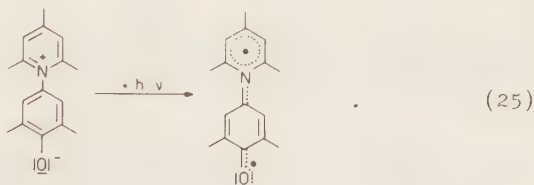
Abb. 1: UV/Vis-Spektren der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 (X = H: —, X = p-OCH₃: ---, X = p-NO₂:) sowie des 2.4.6-Triphenyl-N-[3,5-diphenyl-4-methoxyphenyl]-pyridinium-jodids 6 (S. 66) (-.-.-) in Methanol; Raumtemperatur.

Die Deutung dieser Spektren hat wegen der ausgeprägten Solvatochromie der langwelligen Absorptionsbande des Betains 1 besonderes theoretisches Interesse gefunden. So ergaben quantenmechanische Berechnungen, die SCHWEIG [23] an einer dem Farbstoff 1 ähnlichen Modellverbindung - dem Pyridinium-N-cyclopentadien-ylid 7 -

durchführte, daß die Energie der beiden langwelligen Elektronen-

übergänge stark von der Größe eines äußeren elektrischen Feldes abhängig sein sollte. Diese Feldabhängigkeit ist auf die große Änderung des Dipolmomentes beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand zurückzuführen. So verringert sich das Dipolmoment des dem Farbstoff 1 ($X = H$) sehr ähnlichen Betains 1a beim Übergang vom Grundzustand ($\mu_G \approx 15$ D, [24, 25]) in den angeregten Zustand

($\mu_A \approx 6$ D, [25]) um etwa 9 D [6a]. Die langwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande des Betains 1 kann demnach als eine intramolekulare Ladungsüberführungsbande ('charge-transfer') angesehen werden, wie es in Gleichung (25) schematisch formuliert ist:



Da nun die ONSAGERSchen Reaktionsfelder von Lösungsmittelkäfigen [26], welche dipolare Moleküle wie 7, 1 oder 1a durch die Richtwirkung auf die sie umgebenden Lösungsmittelmoleküle um sich herum erzeugen, groß genug sind (10^6 bis 10^7 V/cm), um die Energie des Elektronenüberganges merklich zu beeinflussen, ist die Lösungs- mittelabhängigkeit der Lage der langwelligen Absorptionsbande zu erklären. Die "Polarität" eines Lösungsmittels, die man bildhaft als die Bereitwilligkeit seiner Moleküle ansprechen kann, in der Nachbarschaft eines fremden Moleküls eine ihnen mehr oder weniger fremde Orientierung einzunehmen (wobei spezielle Wechselwirkungen noch unberücksichtigt bleiben), spiegelt sich deshalb in der Energie des langwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges wider. Die Wahl der Übergangsenergie E_T der solvatochromen Absorptionsbande von Betain 1 ($X = H$) als

empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität [6], der in dieser Arbeit als Mediumparameter verwendet wird, findet so ihre physikalische Rechtfertigung.

Die Anregungsenergie der langwelligen Lichtabsorption des Pyridinium-N-phenolat-betains 1, deren Lösungsmittelabhängigkeit soeben diskutiert wurde, ist jedoch auch durch Struktureffekte beeinflusbar. Die Beschreibung dieser Bande als einer intramolekularen 'charge-transfer'-Bande mit dem Phenolat-Sauerstoff als Donator und dem Pyridiniumring als Akzeptor läßt die Voraussage zu, daß Akzeptor-Substituenten X den Elektronenübergang erleichtern und die langwellige Bande somit bathochrom verschieben sollten ⁺). Wie Abbildung 1 (S. 28) am Beispiel der para-Nitro- und der para-Methoxy-Derivate zeigt, wird diese Erwartung durch das Experiment bestätigt. Wenn diese Bandenverschiebung einer Substituentenkonstanten proportional ist, so sollte nach Gleichung (17) (S. 22) die Absorptionskonstante ρ_s negatives Vorzeichen besitzen.

1.3.2. Der Einfluß des Substituenten auf die Anregungsenergie der langwelligen Absorption der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1

Die UV/Vis-Spektren der wie vorstehend beschrieben neu dargestellten substituierten Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 wurden in mehreren Lösungsmitteln vermessen. Die Wellenlängen $\lambda_{\max}$ der solvatochromen Absorptionsbande in Methanol und andere, aus diesen berechnete Größen sind in Tabelle 1 (S. 31) zusammengestellt. Die Abhängigkeit der Differenzen der modifizierten Übergangsenergie $(E_{T,X} - E_{T,0})/2.303 \cdot R \cdot T$ (Spalte 8) von den HAMMETTschen Substituentenkonstanten σ (Spalte 3) gibt Abbildung 2 (S. 32) graphisch wieder.

⁺) Eine eingehendere Diskussion des Substituenteneinflusses auf die Charge-Transfer-Absorption von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen folgt im Abschnitt 1.4.2., S. 44.

Tab. 1: Absorptionsmaxima $\lambda_{\max}$ der solvatochromen Bande der substituierten Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 in Methanol; Raumtemperatur

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Substituent X	$\sigma^a)$	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]	$E_T^b)$ [kcal/Mol]	$E_{T,X-E_{T,o}}^c)$ [kcal/Mol]	$\frac{E_{T,X-E_{T,o}}^d)}{2.303 \cdot R \cdot T}$
1	H	0.000	515	19420	55.51	0.00	0.000
2	p-OCH ₃	-0.268	503	19880	56.84	1.32	0.971
3	p-CH ₃	-0.170	510	19610	56.06	0.54	0.399
4	p-CH(CH ₃) ₂	-0.151	510	19610	56.06	0.54	0.399
5	m-CH ₃	-0.069	510	19610	56.06	0.54	0.399
6	p-C ₆ H ₅	-0.01	521	19190	54.88	-0.64	-0.469
7	p-F	0.062	509	19650	56.17	0.65	0.480
8	m-OCH ₃	0.115	516	19380	55.41	-0.11	-0.079
9	p-Cl	0.227	524	19080	54.56	-0.95	-0.699
10	p-Br	0.232	524	19080	54.56	-0.95	-0.699
11	m-F	0.337	525	19050	54.64	-1.06	-0.775
12	m-Cl	0.373	527	18980	54.25	-1.26	-0.927
13	m-Br	0.391	528	18940	54.15	-1.37	-1.002
14	m-CF ₃	0.43	529	18900	54.05	-1.47	-1.077
15	p-CF ₃	0.54	535	18690	53.44	-2.08	-1.521
16	p-CN	0.660	544	18380	52.56	-2.96	-2.169
17	m-NO ₂	0.710	537	18620	53.24	-2.27	-1.667
18	p-NO ₂	0.778	550	18180	51.98	-3.53	-2.590

a) nach D. H. McDANIEL und H. C. BROWN [10], vgl. Tab. 9, S. 100 dieser Arbeit;

b) $E_T = N_L \cdot h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu} \cdot \text{cm} \cdot \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$;

c) gerundete Werte, welche in der zweiten Dezimalstelle von den Differenzen, die sich aus Spalte 6 ergeben, abweichen können;

d) für die Temperatur wurde 25° angenommen, $T = 298.2 \text{ } ^\circ\text{K}$.

Die Ausgleichsgerade in Abbildung 2 (S. 32) gehorcht der Gleichung

$$\frac{E_{T,X} - E_{T,o}}{2.303 \cdot R \cdot T} = - 2.97 \cdot \sigma + 0.08 \quad (26)$$

Mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = - 0.962$ (bei 18 Wertepaaren) kann die lineare Abhängigkeit der Variablen E_T von der Substituentenkonstanten σ , wie sie Gleichung (17) (S. 22) für eine UV/Vis-spektroskopische LFE-Beziehung fordert, als gesichert angesehen werden. Die Absorptionskonstante ρ_s hat erwartungsgemäß negatives Vorzeichen.

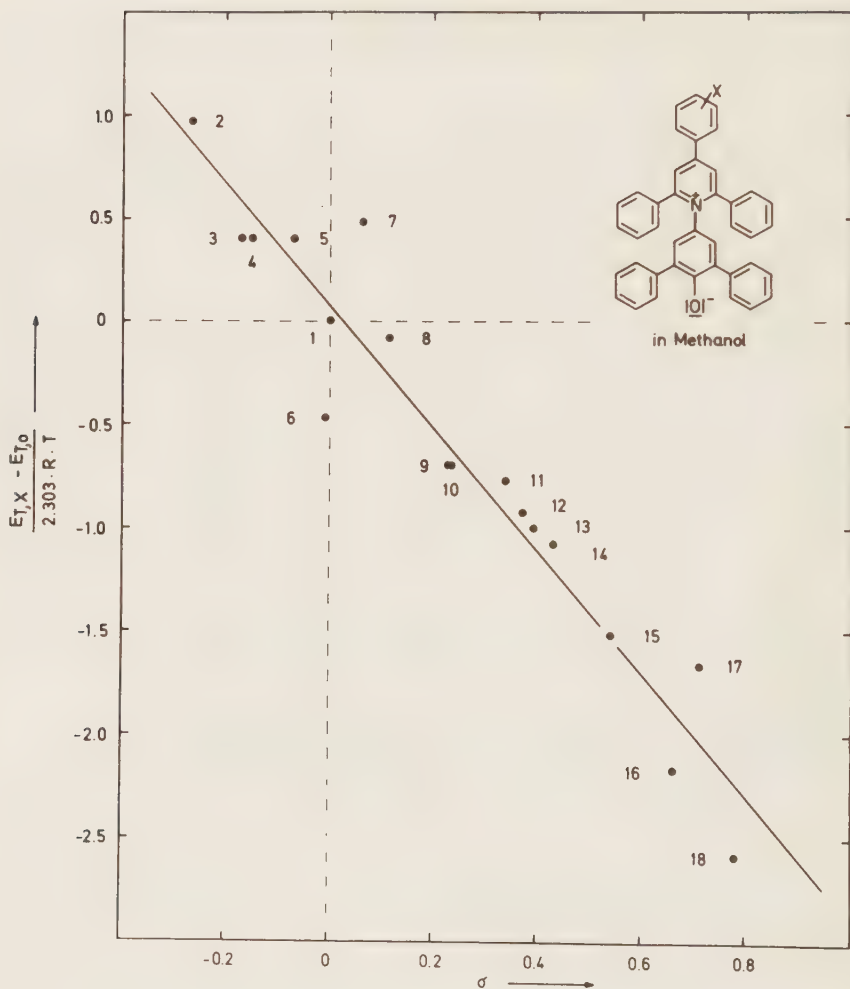


Abb. 2: Differenzen der modifizierten Übergangsenergien ($E_{T,X} - E_{T,0}$)/ $2.303 \cdot R \cdot T$ der solvatochromen Absorptionsbande der Pyridinium-N-phenolat-betaine **1** in Abhängigkeit von den HAMMETTschen Substituentenkonstanten σ ; Lösungsmittel: Methanol. Die Substituenten sind mit den laufenden Nummern (Spalte 1) der Tabelle 1 (S. 31) bezeichnet.

Die substituentenabhängigen Absorptionsmaxima des Farbstoffes 1 in einer Reihe anderer Lösungsmittel faßt Tabelle 2 zusammen.

Tab. 2: Absorptionsmaxima $\lambda_{\max}$ der substituierten Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Nr.	Substituent X	$\lambda_{\max}$ [nm] in				
		1,4-Di- oxan	Chloro- form	Aceton	Aceto- nitril	n-Butanol
1	H	797	730	682	624	573
2	p-OCH ₃	780	712	668	610	562
3	p-CH ₃	791	720	677	618	571
4	p-CH(CH ₃) ₂	790	720	680	619	569
5	m-CH ₃	791	724	678	620	571
6	p-C ₆ H ₅	813	743	696	637	580
7	p-F	789	725	676	617	568
8	m-OCH ₃	797	733	688	626	574
9	p-Cl	820	752	700	638	587
10	p-Br	822	756	701	640	587
11	m-F	821	758	701	640	588
12	m-Cl	825	761	706	648	590
13	m-Br	827	762	707	647	588
14	m-CF ₃	829	768	708	655	591
15	p-CF ₃	842	777	716	659	598
16	p-CN	865	807	730	675	612
17	m-NO ₂	850	798	719	661	601
18	p-NO ₂	895	833	753	682	618

Die Absorptionsmaxima der Tabelle 2 überstreichen lückenlos einen sehr großen Bereich des sichtbaren Teils des Spektrums. Die Variation des Substituenten X führt in sämtlichen verwendeten Lösungsmitteln zu einer deutlich ausgeprägten Verschiebung der solvatochromen Absorptionsbande, die so groß sein kann, wie sie allein durch den Wechsel des Lösungsmittels hervorgerufen wird. So wird z. B. die langwellige Bande des Betains 1 (X=H) in Acetonitril durch den Substituenten X=p-NO₂ oder durch das Lösungsmittel Aceton jeweils um 58 nm bathochrom verschoben; ähnliches gilt für die para-Cyano-Verbindung in Aceton und den unsubstituierten Farbstoff in Chloroform relativ zu 1 (X=H) in Aceton.

Insgesamt läßt sich sagen, daß die Anregungsenergie für die langwellige Absorptionsbande des Pyridinium-N-phenolat-betains 1 durch den Wechsel des Substituenten X in geringerem Maße beeinflusst wird als durch die Veränderung der Lösungsmittelpolarität. Das Dipolmoment des Grundzustandes reagiert demnach empfindlicher auf Änderungen der Solvathülle als auf bestimmte Strukturänderungen in einem Teil des Moleküls. Diese qualitative Feststellung steht im Einklang mit der im Abschnitt 1.4.3. (S. 46 ff.) zu diskutierenden Verschiebung der solvatochromen Bande des Farbstoffes 1 (X=H), welche durch definierte Strukturänderungen in den Lösungsmittelmolekülen hervorgerufen wird, sofern durch spezifische Wechselwirkungen (hier: durch eine Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen einem aliphatischen Alkohol X-OH und dem Phenolat-Sauerstoff des Betains) eine relativ beständige gegenseitige Orientierung möglich ist.

Die Absorptionsmaxima der Tabelle 2 geben keine eindeutigen Hinweise auf spezifische Wechselwirkungen zwischen einem Substituenten X und einem Lösungsmittel und damit die Lösungsmittelabhängigkeit der Substituentenkonstanten σ . Falls eine solche Abhängigkeit existieren sollte, ist sie wegen der in allen Lösungsmitteln beobachteten Streuung der Anregungsenergien um die Korrelationsgerade (vgl. Abbildung 2) mit Hilfe des Betains 1 als Sonde nicht zu belegen.

Die aus den Wellenlängen $\lambda_{\max}$ der Tabelle 2 berechneten modifizierten Anregungsenergien $(E_{T,X} - E_{T,O})/2.303 \cdot R \cdot T$ lassen sich ebenso, wie es für das Lösungsmittel Methanol in Tabelle 1, Abbildung 2 und Gleichung (26) durchgeführt wurde, mit den Substituentenkonstanten σ korrelieren. Tabelle 3 (S. 35) gibt eine Übersicht über die auf diese Weise berechneten Absorptionskonstanten ρ_s sowie über einige statistische Parameter.

Der lineare Zusammenhang zwischen der modifizierten Anregungsenergie und der Substituentenkonstanten läßt sich, wie aus den Daten der Tabelle 3 ersichtlich, in allen verwendeten Lösungsmitteln beobachten. Die Darstellung dieser LFE-Beziehungen, wie sie am Beispiel des Lösungsmittels Methanol in Abbildung 2 ausgeführt wurde, führt in den anderen fünf Lösungsmitteln zu ähnlichen Diagrammen. Die Abweichungen der Meßwerte von der Linearität liegen

durchaus in dem Bereich, den man bei LFE-Beziehungen zwischen Lichtabsorption und den auf thermodynamischer Basis definierten Substituentenkonstanten üblicherweise findet (vgl. dazu die Korrelationskoeffizienten r der Tabelle 4, S. 56 ff.)

Tab. 3: LFE-Beziehungen zwischen der Lage der langwelligen UV/Vis-Absorptionsbande und dem Einfluß des Substituenten X bei dem Pyridinium-N-phenolat-betaïn 1 in verschiedenen Lösungsmitteln gemäß Gleichung (17) (S. 22)

$$\frac{E_{T,X} - E_{T,0}}{2.303 \cdot R \cdot T} = \rho_s \cdot \sigma, \quad (17)$$

Raumtemperatur ($T = 298.2 \text{ }^\circ\text{K}$).

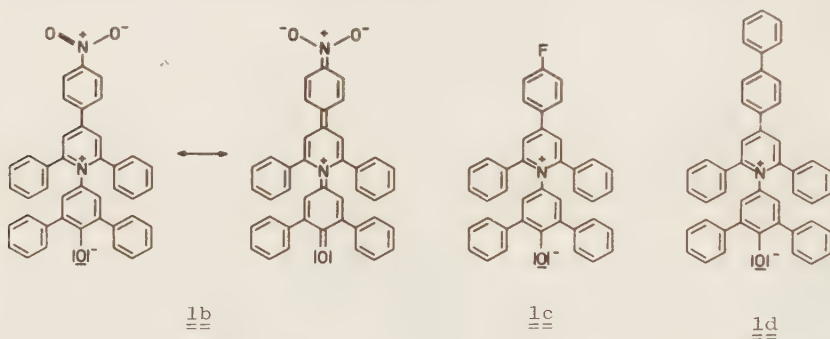
Lösungsmittel	$E_T^a)$ [kcal/Moll]	$n^b)$	$r^c)$	$a^d)$	$s^e)$	$\rho_s^f)$	$s\rho_s^g)$
1,4-Dioxan	36.0	18	0.945	-0.042	0.31	-2.73	0.24
Chloroform	39.1	18	0.968	-0.033	0.31	-3.64	0.24
Aceton	42.2	18	0.946	-0.097	0.30	-2.72	0.23
Acetonitril	46.0	18	0.958	-0.056	0.31	-3.18	0.24
n-Butanol	50.2	18	0.956	-0.061	0.28	-2.83	0.22
Methanol	55.5	18	0.962	0.078	0.27	-2.97	0.21

- a) empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität von DIMROTH und REICHARDT [6], identisch mit der Anregungsenergie des unsubstituierten Pyridinium-N-phenolat-betaïns 1 ($X = H$);
- b) Anzahl der Wertepaare;
- c) Absolutbetrag des Korrelationskoeffizienten [49]; r hat das Vorzeichen der Absorptionskonstanten ρ_s ;
- d) Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden;
- e) Standardabweichung der modifizierten Übergangsenergie (linke Seite der Gleichung (17));
- f) Absorptionskonstante;
- g) Standardabweichung der Absorptionskonstanten.

Dieser prinzipiellen Schwierigkeit, den Einfluß eines Substituenten auf die Verschiebung einer Elektronenanregungsbande durch einen Parameter zu erfassen, der auf thermodynamischer Basis - nämlich aus der relativen Lage zweier chemischer Gleichgewichte - ermittelt wurde, sieht sich jede UV/Vis-spektroskopische LFE-Beziehung gegenüber. Solange sterische Effekte des Substituenten außer Betracht bleiben können - und das dürfte bei dem an der Peripherie des Moleküls substituierten Farbstoff 1 der Fall sein -, müssen primär konjugative Wechselwirkungen des Substituenten X mit dem π -Elek-

tronensystem des Chromophors hierfür verantwortlich gemacht werden. Tatsächlich lassen sich die größeren Abweichungen bei einigen Betainen 1, die mehr oder weniger ausgeprägt in allen untersuchten Lösungsmitteln auftreten, auf diese Weise zwanglos deuten.

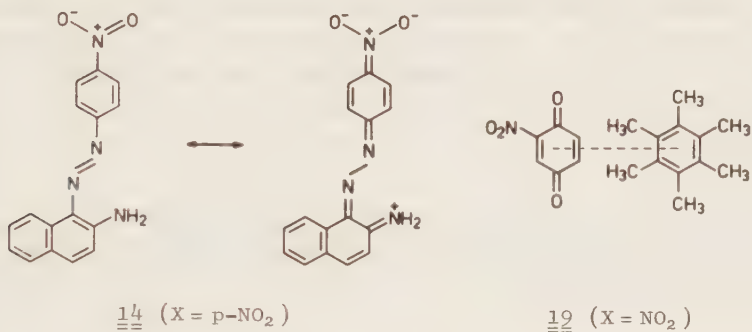
Stärkere Abweichungen ⁺) beobachtet man in allen Solventien bei den para-nitro- (1b), para-fluor- (1c) und para-phenyl-substituierten (1d) Pyridinium-N-phenolat-betainen. Die Formulierung 1b



macht den Charakter des para-nitro-substituierten Betains 1 ($X = p\text{-NO}_2$) als einem phenylogenen para-Nitrophenolat deutlich. Aus den gleichen Gründen, die zur Definition der Substituentenkonstanten σ^- geführt haben (vgl. Gleichung (13), S. 18), wird hier die Elektronenakzeptoreigenschaft der para-Nitro-Gruppe stark erhöht und die intramolekulare Charge-Transfer-Bande stärker bathochrom verschoben, als es nach der HAMMETTschen Substituentenkonstanten σ zu erwarten ist. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei dem para-Nitro-Derivat des 1-Phenylazo-naphthylamins-2 14 ($X = p\text{-NO}_2$) vor [27] (vgl. Nr. 7 - 15, Tabelle 4, S. 56 f. dieser Arbeit), dessen starke bathochrome

⁺) Es sei in diesem Zusammenhang jedoch vor einem Mißverständnis gewarnt, welches durch eine zu weit gehende Interpretation der statistischen Aussagen von LFE-Beziehungen entstehen kann. Die Parameter der Korrelationsgeraden und die "Abweichungen" sind prinzipiell statistischer Natur und somit von der Gesamtheit des untersuchten Materials abhängig; sie dürfen nur als mehr oder weniger gute Näherungen für die quantitative Beschreibung eines empirischen, physikalischen Sachverhaltes angesehen werden.

Bandenverschiebung besser mit den σ^- -Werten korreliert werden kann[†]).

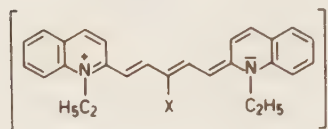


Auch die verstärkte Elektronenaffinität des nitro-substituierten Akzeptors in dem EDA-Komplex $\underline{\underline{19}}$ ($X = \text{NO}_2$) [28] (Nr. 32, Tabelle 4, S. 60 f. dieser Arbeit) macht sich in einer stärkeren bathochromen Verschiebung der CT-Bande bemerkbar, als es der HAMMETTschen Substituentenkonstanten σ entspricht.

Der σ -Wert des Fluoratoms in para-Stellung ($\sigma_p = + 0.062$) läßt für diesen Substituenten schwache Elektronenakzeptoreigenschaften erwarten. In solchen Verbindungen jedoch, in denen die $2p_z$ -Orbitale des Fluoratoms mit einem π -Elektronensystem in mesomerer Wechselwirkung stehen, erweist es sich als Elektronendonor [29]. Die langwellige Absorptionsbande des para-Fluor-Betains $\underline{\underline{1c}}$ ist in den untersuchten Lösungsmitteln immer hypsochrom relativ zur unsubstituierten Verbindung verschoben (vgl. die Tabellen 1, S. 31, und 2, S. 33) und beweist damit die Donatoreigenschaften dieses Substituenten; die Abweichungen von der Ausgleichsgeraden, $\delta\Delta E_T = \Delta E_{T,\text{gemessen}} - \Delta E_{T,\text{berechnet}}$, sind in allen Fällen größer als die einfache Standardabweichung. Die Beobachtung, daß in Verbindung mit ausgedehnten π -Elektronensystemen der (+M)-Effekt des Fluoratoms

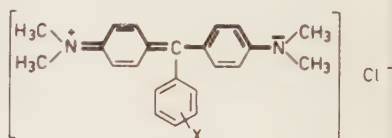
[†]) In diesem Falle wurde, den Autoren der Arbeit folgend, ein gemischter Satz von Substituentenkonstanten (σ und σ^-) der Korrelationsrechnung zugrundegelegt. Andere LFE-Beziehungen, auch die der hier diskutierten Pyridinium-N-phenolat-betaine $\underline{\underline{1}}$, wurden unter Anwendung eines homogenen Satzes von σ -Werten berechnet und u. U. größere Abweichungen einzelner Werte und niedrigere Korrelationskoeffizienten in Kauf genommen.

seinen (-I)-Effekt überdeckt, steht in völliger Übereinstimmung mit der Mehrzahl anderer UV/Vis-spektroskopischer LFE-Beziehungen, von denen hier nur die γ -substituierten Pentamethincyanine 16 [30] (Nr. 20, Tabelle 4, S. 58 f. dieser Arbeit) und das Malachitgrün 13 [31] (Nr. 6, Tabelle 4, S. 56 f. dieser Arbeit) als Beispiele erwähnt seien.



BF_4^-

16 (X = F): bathochrome
Verschiebung gegenüber
16 (X = H); $\rho_s = + 5.17$



Cl^-

13 (X = p-F): hypsochrome
Verschiebung gegenüber
13 (X = H); $\rho_s = - 1.45$

Die Absorptionsbande des para-phenyl-substituierten Betains 1d schließlich ist in allen Fällen bathochrom sowohl um mehr als eine einfache Standardabweichung gegenüber dem nach der Korrelationsrechnung zu erwartenden Wert als auch gegenüber der unsubstituierten Verbindung verschoben; die Substituentenkonstante ($\sigma_p = - 0.01$) läßt demgegenüber eine geringe hypsochrome Verschiebung relativ zum Betain 1 (X = H) erwarten. Diese Tatsache kann qualitativ durch die Vergrößerung des π -Elektronensystems in der Richtung erklärt werden, in der der Elektronenübergang polarisiert ist. Der Substituent "para-Phenyl-Gruppe" kann dann nicht mehr als Störung des Chromophors 1 (X = H) angesehen, sondern muß mit diesem zusammen als ein neues π -Elektronensystem betrachtet werden ⁺).

⁺) Wegen des fehlenden experimentellen Materials sind hier Vergleiche mit anderen LFE-Beziehungen nicht möglich. Das γ -phenyl-substituierte Pentamethincyanin 16 (X = C_6H_5) [30], dessen Absorptionsbande keine auffällige Abweichung vom erwarteten Verhalten zeigt, ist einerseits wegen der unterschiedlichen Polarisationsrichtung des Elektronenüberganges relativ zur Lage des Substituenten und andererseits wegen möglicher sterischer Effekte als Vergleichsobjekt nicht geeignet. Die Erklärung der überproportionalen bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande des para-phenyl-substituierten Betains als Folge einer starken Ausdehnung des absorbierenden π -Elektronensystems deckt sich im übrigen mit derjenigen, die für die para-Nitro-Verbindung vorgeschlagen wurde.

Insgesamt läßt sich sagen, daß sich das Pyridinium-N-phenolat-betain 1 als Substrat zum Studium des Substituenteneinflusses auf die Lichtabsorption wegen der leichten präparativen Zugänglichkeit der substituierten Derivate wie auch wegen der Übersichtlichkeit und zwanglosen Erklärbarkeit der Effekte durchaus als geeignet erwiesen hat. Auf die Diskussion des Lösungsmiteileinflusses bei den gefundenen LFE-Beziehungen soll an dieser Stelle zunächst verzichtet werden; sie wird nach einer Übersicht über andere bekannte LFE-Beziehungen zwischen Substituentenvariation und Lichtabsorption und nach einer allgemeinen Diskussion der Probleme, die sich bei der Verknüpfung von Struktur- und Mediumparametern ergeben, in Abschnitt 1.6.2. (S. 79 ff.) folgen.

Es sei hier schon darauf hingewiesen, daß sich der Farbstoff 1 ebenso erfolgreich als Substrat bei reaktionskinetischen Untersuchungen einsetzen läßt (Kapitel 1.5., S. 66 ff.). Dabei wird sich zeigen, daß der soeben diskutierte besondere Einfluß einiger Substituenten auf die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption nicht mehr oder nur in weitaus geringerem Ausmaß wiederkehrt.

1.4. Bekannte LFE-Beziehungen zwischen Strukturparametern und Lichtabsorption organischer Verbindungen

Über die Anwendung des Prinzips der LFE-Beziehungen auf die Korrelation UV/Vis-spektroskopischer Daten mit einem Strukturparameter, wie sie im voranstehenden Abschnitt am Beispiel der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 durchgeführt wurde, ist erst in relativ wenigen Fällen berichtet worden. Bisher fehlte zudem eine zusammenfassende Übersicht über diesen Teil der spektroskopischen LFE-Beziehungen, die unmittelbare Vergleiche der Absorptionskonstanten ρ_s durch die Wahl der gleichen Substituentenkonstanten einerseits und die einheitliche mathematische Formulierung der beobachteten LFE-Beziehungen andererseits gestattet hätte. Es erschien daher wünschenswert, aus dem vorliegenden experimentellen Material unter Verwendung der zuverlässigsten Substituentenkonstanten σ , σ^+ , σ^- oder σ^* die LFE-Beziehungen zwischen Substituenteneinfluß und Lichtabsorption in Form von Gleichung (17) (S. 22),

$$\frac{E_{T,X} - E_{T,0}}{2.303 \cdot R \cdot T} = \rho_s \cdot \sigma \quad , \quad (17)$$

neu zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 am Ende dieses Kapitels (S. 56 ff.) wiedergegeben.

Nach der Natur des Systems, das Lichtquanten nach der allgemeinen Gleichung (3) (S. 13), $\textcircled{S}_M + h\nu \longrightarrow \textcircled{S^*}_M$, absorbiert,

kann man vier Gruppen derartiger empirischer LFE-Beziehungen unterscheiden, von denen die ersten drei nach abnehmender Bindungsenergie zwischen Substrat S und Substituent X geordnet sind:

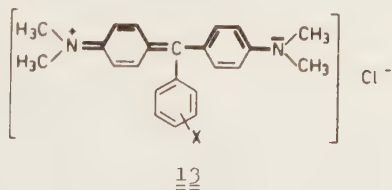
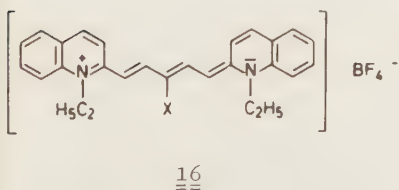
1. Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines π -Elektronensystems (S) unter dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S,
2. Verschiebung der Charge-Transfer-Absorptionsbande eines Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexes (S) unter dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S,
3. Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines π -Elektronensystems (S) unter dem Einfluß eines Substituenten X im Medium M und
4. Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines Azofarbstoffes (S) unter dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S beim Übergang von der konjugierten Säure ($S-H^+$) in die Farbbase (S).

Auf allgemeine Eigenschaften dieser Gruppen und einige Besonderheiten sowie Berührungspunkte unter ihnen soll im folgenden eingegangen werden.

1.4.1. LFE-Beziehungen zwischen der Verschiebung einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines π -Elektronensystems (S) und dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S

Die Einführung eines Substituenten X in ein Farbstoffmolekül kann sein UV/Vis-spektroskopisches Verhalten stark beeinflussen. Unter den Voraussetzungen, daß einerseits nur der induktive Effekt des Substituenten wirksam ist und daß andererseits die Elektronendichten an dem Atom des π -Elektronensystems, das den Substituenten trägt - dem "Absorptionszentrum" (vgl. die Fußnote auf S. 23) -, im Grund- und im angeregten Zustand deutlich verschieden sind, sollte sich die Verschiebung der Absorptionsbande mit einer Substituentenkonstanten als Strukturparameter linear verändern.

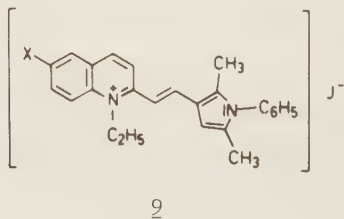
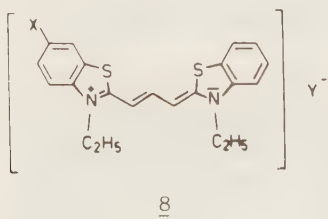
Bei einfachen π -Elektronensystemen ist eine Voraussage über die Richtung der Bandenverschiebung oft bereits ohne detaillierte Kenntnis der beteiligten Molekülorbitale möglich. So lassen sich die beobachteten LFE-Beziehungen symmetrischer, linearer π -Elektronensysteme, wie z. B. der γ -substituierten Pentamethincyanine 16 [30] (Nr. 20, Tabelle 4, S. 58 f. dieser Arbeit) und der im Phenylring substituierten Malachitgrün-Derivate 13 [31] (Nr. 6, Tabelle 4, S. 56 f. dieser Arbeit) mit Hilfe des einfachen Elektronengasmodells von H. KUHN [32] leicht erklären. Bei dem Farbstoff 16, der eine ungerade Zahl ($n=5$) von Elektronenpaaren längs der Pentamethinkette zwischen den beiden endständigen Stickstoffatomen besitzt, befindet sich das γ -Kohlenstoffatom in einem Bereich hoher Elektronendichte des obersten besetzten Molekülorbitals (einem "Wellenbauch" der



Elektronenwelle); das niedrigste unbesetzte Molekülorbital hat dagegen an dieser Stelle die Elektronendichte Null (einen "Wellenknoten" der Elektronenwelle). Daher werden Elektronenakzeptor-Substituenten am γ -Kohlenstoffatom wegen des Gewinnes an COULOMB-Energie den Grundzustand stabilisieren, während die Energie des angeregten Zustandes unverändert bleibt. Die Anregungsenergie der längstwelligsten Absorptionsbande wird daher durch Substituenten mit positiven σ -Werten erhöht, die Absorptionskonstante ρ_s ist größer als Null.

Längs der Polymethinkette des Kations 13 (durch fettere Striche hervorgehoben) befindet sich dagegen eine gerade Zahl von π -Elektronenpaaren ($n = 6$) in konjugativer Wechselwirkung. Hier sind die relativen Elektronendichten am mittleren Kohlenstoff umgekehrt und der angeregte Zustand (mit einem "Wellenbauch" an diesem C-Atom) wird durch Elektronenakzeptor-Substituenten stabilisiert; die Absorptionskonstante ρ_s ist negativ.

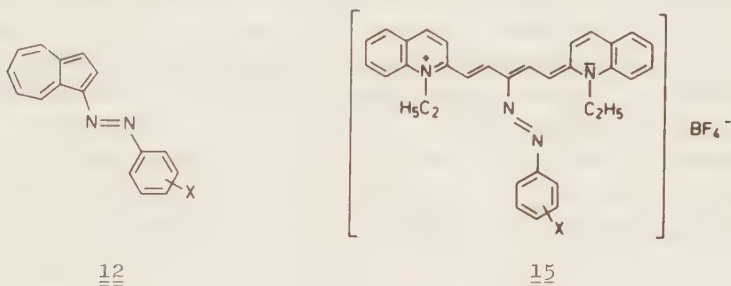
Dieses einfache Modell zur Beschreibung des Substituenteneinflusses versagt bei Systemen, in denen die durch den Substituenten verursachte Störung des π -Elektronensystems nicht in der Mitte der Elektronenwelle eingekoppelt wird. So hat die Substitution des Trimethincyanins ⁺ 8 in 6-Stellung (d. h. in para-Stellung zum Stickstoffatom des Benzthiazols) sowohl durch Elektronenakzeptor- als auch durch Elektronendonator-Substituenten immer eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande in wechselndem Ausmaß zur Folge; die von FICKEN [33] mitgeteilten spektroskopischen Daten einer großen Zahl von Derivaten lassen sich nicht in Form einer LFE-Beziehung nach Gleichung (17) (S. 22) mit Substituentenkonstanten σ_p korrelieren.



⁺) Die Inkonsistenz der herkömmlichen Nomenklatur von Polymethincyanin-Farbstoffen wird am Beispiel der Farbstoffe 8 und 9 augenfällig: danach ist 8 als Trimethincyanin, 9 als Dimethincyanin

Über die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Substituentenkonstanten σ_p bei einem ähnlichen System, dem Cyanin-Farbstoff 9 (S. 42, vgl. Fußnote) berichtet BROOKER [34a]. Die spektroskopische Variable ist die 'deviation' $\Delta\lambda^+$). Die Existenz einer LFE-Beziehung nach Gleichung (17) (S. 22) konnte nicht geprüft werden, da keine Absorptionsdaten mitgeteilt wurden.

Ein detaillierteres Verständnis über die Verteilung der Elektronendichten in einem π -Elektronensystem, als es mit Hilfe der qualitativen Betrachtungen des Elektronengasmodells gewonnen werden kann, vermitteln die Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen. An zwei Farbstoffen - dem 1-Phenylazo-azulen 12 (X = H) [35] (Nr. 4, 5 und 40, Tabelle 4, S. 56 f. und 62 f. dieser Arbeit) und dem "Azocyanin" (γ -Phenylazo-pentamethincyanin) 15 (X = H) [18] (Nr. 16 - 19, Tabelle 4, S. 58 f. dieser Arbeit) - wurden bisher LCAO-HMO-Rechnungen durchgeführt, welche zeigen, daß der Substituent X in beiden Fällen über die Phenylazogruppe vom Chromophor



zu bezeichnen. Die Berücksichtigung der den heterocyclischen Endgruppen angehörenden Methingruppen würde dagegen die Ähnlichkeit beider Farbstoffsysteme in der gemeinsamen Bezeichnung "Pentamethincyanin" zum Ausdruck bringen.

- +) Unter 'deviation' versteht BROOKER die Verschiebung der Absorptionswellenlänge λ_{AB} eines unsymmetrischen Cyanins A-B gegenüber dem arithmetischen Mittel der Wellenlängen λ_{AA} und λ_{BB} der beiden symmetrischen Cyanine A-A und B-B; sie ist ein Maß für die "Basizität" der heterocyclischen Kerne, d. h. für deren Bereitwilligkeit, der Polymethinkette unter Ausbildung der positiv geladenen mesomeren Grenzstruktur ein Elektronenpaar zur Verfügung zu stellen. Die über die Bestimmung der 'deviation' $\Delta\lambda$ definierte Basizitätsreihe von Heterocyclen ist über das 2.5-Dimethyl-1-phenyl-pyrrol (vgl. 9) als Endgruppe B definiert [34b].

konjugativ entkoppelt ist; die Forderung der Abwesenheit mesomerer Effekte ist somit erfüllt. Darüber hinaus treten bei beiden π -Elektronensystemen jeweils nur im elektronischen Grundzustand hohe Elektronendichten am Absorptionszentrum auf (bei 12 am C¹-Atom des Azulensystems, bei 15 am γ -Kohlenstoffatom der Pentamethinkette), während die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des angeregten Elektrons an diesen Atomen nahezu Null oder ganz Null ist. Die Stabilisierung des Grundzustandes durch (-I)-aktive Substituenten führt in beiden Fällen zu positiven Absorptionskonstanten ρ_s . Bemerkenswert ist darüber hinaus die Ähnlichkeit der Zahlenwerte von ρ_s (12: $\rho_s = + 1.75$ (Nr. 4), 15: $\rho_s = + 1.55$ (Nr. 19)), welche eine fast gleiche Suszeptibilität beider Farbstoffe gegenüber einer Substituentenvariation beweist.

Der zunächst naheliegende Gedanke, diese Beobachtung qualitativ damit zu erklären, daß sowohl der Azulen- als auch der Pentamethincyanin-Chromophor (längs der Kette zwischen den heterocyclischen Stickstoffatomen) 10π -Elektronensysteme seien und die Ähnlichkeit der Absorptionskonstanten ρ_s somit als Indiz für ähnliche "aromatische" Bindungsverhältnisse angesehen werden könnte, erweist sich jedoch bei näherer Betrachtung als nicht zutreffend: da der Gewinn an COULOMB-Energie (durch Substitution mit (-I)-aktiven Substituenten) nicht nur von der relativen, sondern auch von der absoluten Größe der Elektronendichte am Absorptionszentrum abhängt, bestimmt auch der Ort der Substitution die Suszeptibilität des Chromophors gegenüber einer Strukturänderung.

1.4.2. LFE-Beziehungen zwischen der Verschiebung der Charge-Transfer-Absorptionsbande eines Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexes (S) und dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S

Die Charge-Transfer-Absorption (CT-Absorption) von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen (EDA-Komplexen, [36, 37]) läßt sich vereinfachend als die Promotion eines Elektrons aus einem Molekülorbital des Donators in ein unbesetztes MO des Akzeptors beschreiben (Abbildung 3, S. 45). Die Energie dieser Ladungsüberführung ('charge-transfer') von einem Komplexpartner auf den anderen ist dabei sowohl vom Ionisierungspotential I_D des Donators

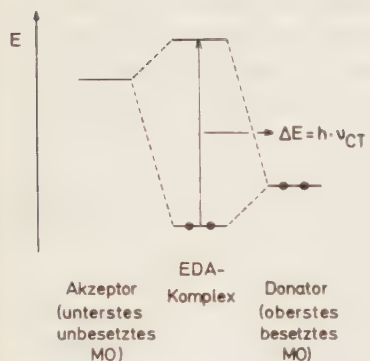


Abb. 3: MO-Schema eines Elektronenüberganges in EDA-Komplexen

als auch von der Elektronenaffinität E_A des Akzeptors abhängig und kann näherungsweise als

$$E = h \cdot \nu_{CT} = I_D - E_A + C \quad (27)$$

angegeben werden [28, 38] (in der Konstanten C sind Wechselwirkungs- und Resonanzenergien zwischen Donator und Akzeptor im Grund- und angeregten Zustand zusammengefaßt). Unter der plausiblen Annahme, daß ein Substituent im Donator in erster Näherung nur dessen Ionisierungspotential I_D und ein Substituent im Akzeptor nur dessen Elektronenaffi-

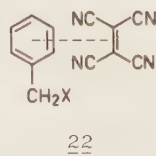
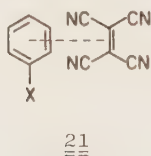
nität E_A beeinflußt, wird die Existenz von LFE-Beziehungen zwischen der Verschiebung der CT-Bande und der Substituentenkonstanten σ verständlich⁺). Da nun außerdem Elektronenakzeptor-Substituenten im Donator das Ionisierungspotential I_D erhöhen, im Akzeptor jedoch dessen Elektronenaffinität herabsetzen, folgt aus den Gleichungen (27) und (17) (S. 22), daß donator-substituierte EDA-Komplexe positive, akzeptor-substituierte dagegen negative ρ_s -Werte besitzen sollten.

Diese Voraussage wird durch das vorliegende experimentelle Material (Teil 2 der Tabelle 4, S. 58 ff.) in allen Fällen bestätigt. Auch auf $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbanden, die als intramolekulare CT-Banden aufgefaßt werden können, ist diese modellhafte Vorstellung übertragbar. Die Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 mit dem Substituenten X im Akzeptorteil des Moleküls (vgl. S. 28 ff.) besitzen in allen verwendeten Lösungsmitteln ausschließlich negative Absorptionskonstanten ρ_s . Es wird noch zu zeigen sein, daß die Größe ρ_s dieses Farbstoffes ihr Vorzeichen jedoch umkehrt (und ihren Zahlenwert dabei

⁺) Diese Betrachtungsweise impliziert selbstverständlich auch die Existenz von LFE-Beziehungen zwischen Substituentenkonstanten σ und den auf andere Weise (z. B. polarographisch) bestimmbar Ionisierungspotentialen des isolierten Donators; solche LFE-Beziehungen sind in der Tat gefunden worden [37].

drastisch erhöht), sobald sich der Substituent im Donatorteil des Moleküls befindet. Das ist in aliphatischen Alkoholen $X-OH$ der Fall, deren Hydroxylprotonen Wasserstoffbrücken zum Sauerstoffatom des Pyridinium-N-phenolat-betains $\underline{\underline{1}}$ ($X = H$) ausbilden können (Abschnitt 1.4.3., S. 46 ff.).

Die chemische Natur der im Teil 2 der Tabelle aufgeführten EDA-Komplexe macht in einigen Fällen die Wahl anderer als der HAMMETT-schen Substituentenkonstanten σ erforderlich. So ist es nach der Diskussion der zur Verfügung stehenden Strukturparameter (Abschnitt 1.2.1., S. 13 ff.) leicht verständlich, daß vernünftige LFE-Beziehungen zwischen CT-Absorption und Strukturvariation bei den EDA-Komplexen aus Tetracyanoäthylen (TCNE) und substituierten Benzolen ($\underline{\underline{21}}$ [39], Nr. 34, Tabelle 4, S. 60 f. dieser Arbeit) nur mit elektrophilen Substituentenkonstanten σ^+ möglich sind. Die EDA-Komplexe von Benzylverbindungen mit TCNE ($\underline{\underline{22}}$ [40], Nr. 35, Tabelle 4, S. 60 f. dieser Arbeit) sind dagegen als substituierte Aliphaten anzusprechen; aus diesem Grunde sind hier die polaren Substituentenkonstanten σ^* besser geeignet.

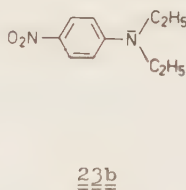
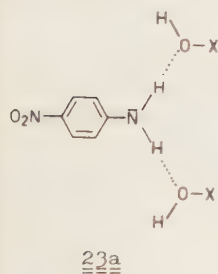


1.4.3. LFE-Beziehungen zwischen der Verschiebung einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines π -Elektronensystems (S) und dem Einfluß eines Substituenten X im Medium M

Bei den bisher beschriebenen LFE-Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Strukturvariation war ausschließlich das Substrat S der substituententragende Partner des Systems. Die UV/Vis-Absorptionsbande eines Farbstoffmoleküls kann aber auch durch den Substituenten X des Lösungsmittels in einer Weise verschoben werden, die als LFE-Beziehung mit einer Substituentenkonstanten als Strukturparameter formulierbar ist. Voraussetzung dafür ist eine hinreichend stabile und innerhalb einer Reaktionsserie gleichbleibende Struktur der Solvate (S)-M. Das ist offenbar im Bereich der Bindungs-

Energien von Wasserstoffbrücken der Fall. Die in diesem Abschnitt zu besprechenden UV/Vis-spektroskopischen LFE-Beziehungen betreffen deshalb Farbstoffe in solchen Solventien, bei denen Wasserstoffbrücken zwischen Lösungsmittel und Gelöstem maßgeblich beteiligt sind.

KAMLET und Mitarbeiter [41] beobachteten 1971, daß die Verschiebung der UV-Absorptionsbande des 4-Nitroanilins 23a in einer



Reihe aliphatischer Alkohole X-OH gegenüber der entsprechenden Bande des N,N-Diäthyl-4-nitroanilins 23b (in den gleichen Solventien) in charakteristischer Weise verschoben wird. Die Differenzen der Absorptionswellenzahlen, $\Delta\tilde{\nu}_{\text{XOH}} = \tilde{\nu}(\text{23a, XOH}) - \tilde{\nu}(\text{23b, XOH})$, ergeben eine

gute Korrelation mit den polaren Substituentenkonstanten σ^* von TAFT ⁺) (Nr. 36 - 38, Tabelle 4, S. 60 f.). Dieser Befund ist mit der Interpretation des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergangs des 4-Nitroanilins als einer intramolekularen CT-Bande und der Annahme von Wasserstoffbrücken im Sinne der Formulierung 23a leicht zu deuten: ist X ein Akzeptor-Substituent, so wird die Elektronendichte am Sauerstoffatom erniedrigt, die Wasserstoffbrücken-Bindung dadurch geschwächt und die Energie des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff der Aminogruppe abgesenkt. Wie im vorhergehenden Abschnitt bei den EDA-Komplexen bereits diskutiert, führt die "Substitution" im Donator-teil des Solvat-Komplexes durch Elektronenakzeptor-Substituenten somit zu einer Stabilisierung des Grundzustandes.

⁺) Die Autoren beziehen darüber hinaus die Wellenzahlverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ auf die Absorptionswellenzahlen der in Cyclohexan gelösten Verbindungen 23a und 23b, welche näherungsweise der Absorption in der Gasphase gleichgesetzt werden. Diese willkürliche Festlegung des Ordinatennullpunktes auf die Gasphase wird hier wegen der angestrebten Einheitlichkeit der LFE-Beziehungen aufgegeben und dafür Methanol ($\sigma^*(-\text{CH}_3) = 0.000$) als Referenzlösungsmittel herangezogen; die Absorptionskonstanten ρ_s und die statistischen Parameter der Korrelationen bleiben davon unberührt.

Nun ist allerdings diese qualitative Erklärung des lösungsmittelabhängigen Absorptionsverhaltens des 4-Nitroanilins 23a insofern stark vereinfacht, als sie alle anderen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem - Richt-, Induktions- und Dispersionswechselwirkungen [7b] - völlig unberücksichtigt läßt. Tatsächlich zeigt das 4-Nitroanilin jedoch ein solvatochromes Verhalten, welches gut mit empirischen, diesen Wechselwirkungen insgesamt Rechnung tragenden Parametern der Lösungsmittelpolarität beschrieben werden kann (s. [6b], Nr. 32, Tab. 5, S. 42 ff. ⁺). Man kann nun annehmen, daß die Wirkung dieser unspezifischen Kräfte bei einem dem 4-Nitroanilin 23a ähnlichen, jedoch keine Wasserstoffbrücken bildenden Molekül wie 23b in erster Näherung gleich ist, so daß erst die Differenz der Absorptionswellenzahlen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{XOH}}$ ein charakteristisches Maß für den spezifischen Einfluß der Wasserstoffbrücke darstellt.

Diese Überlegung erweist sich im Experiment als zutreffend: während die Wellenzahlen des 4-Nitroanilins 23a allein nicht mit den Substituentenkonstanten σ^* vernünftig korreliert werden können, beobachtet man - wie vorstehend bereits erwähnt - eine LFE-Beziehung zwischen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{XOH}}$ und σ^* . Die Formulierung von Gleichung (17) muß demnach leicht modifiziert werden:

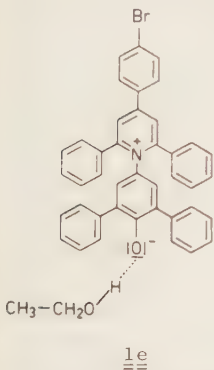
$$\frac{\Delta E_{\text{T,X}} - \Delta E_{\text{T,CH}_3}}{2.303 \cdot R \cdot T} = \rho_s \cdot \sigma^* \quad (28)$$

(mit $\Delta E_{\text{T}} = E_{\text{T}}(\text{23a}) - E_{\text{T}}(\text{23b})$).

Auf diese Weise sind die in Tabelle 4 (Nr. 36 - 38) aufgeführten Absorptionskonstanten ρ_s definiert. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß für das N-Äthyl-4-nitroanilin (Nr. 37, relativ zu 23b), welches nur eine Wasserstoffbrücke zum Solvens ausbilden kann, eine Absorptionskonstante gefunden wird ($\rho_s = 2,81$), die gerade der Hälfte des bei dem 4-Nitroanilin 23a berechneten Wertes ($\rho_s = 5,65$) entspricht. Eine ganz analoge LFE-Beziehung beobachtet man bei dem 4-Nitrophenol (Nr. 38, bezogen auf das 4-Nitroanisol).

⁺ Dabei ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß die gefundene LFE-Beziehung zwischen der intramolekularen CT-Bande des 4-Nitroanilins und einem empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität nicht für protonische Lösungsmittel gilt.

Ein ähnliches und noch leichter überschaubares UV/Vis-spektroskopisches Verhalten zeigt das im Rahmen dieser Arbeit besonders interessierende Pyridinium-N-phenolat-betain 1 (X=H). Wie die Röntgenstrukturanalyse des aus einem Äthanol/Wasser (2:1)-Gemisch umkristallisierten para-Brom-Derivates 1e zeigt [42], liegt im Kristall eine Wasserstoffbrücke zwischen Phenolat-Sauerstoffatom und dem Alkohol vor; man darf annehmen, daß eine solche spezifische Wechselwirkung auch in Lösungen von 1 (X=H) in aliphatischen Alkoholen X-OH existiert. Da die langwelligen solvatochromen Absorptionsbanden dieses Farbstoffes in einer großen Zahl von Lösungsmitteln durch Untersuchungen von DIMROTH und REICHARDT [6] bereits bekannt waren, lag es nahe die modifizierten Anregungsenergien in der Reihe der aliphatischen Alkohole in bekannter Weise nach Gleichung (17) (S. 22) mit den polaren Substituentenkonstanten σ^* zu korrelieren. Eine graphische Darstellung der so gefundenen LFE-Beziehung (vgl. Nr. 39, Tabelle 4, S. 62 f.) ist in Abbildung 4 (S. 50) wiedergegeben. Die Ausgleichsgerade gehorcht der Gleichung (29),



$$\frac{E_{T,X} - E_{T,CH_3}}{2.303 \cdot R \cdot T} = 29.23 \cdot \sigma^* + 0.03 \quad (29)$$

(Zahl der Wertepaare $n = 8$; Standardabweichung der Ordinatenwerte $s = 0.379$; Korrelationskoeffizient $r = 0.992$)

Die Absorptionskonstante ($\rho_s = + 29.23$) ist die bei weitem größte unter allen bisher beobachteten LFE-Beziehungen dieser Art. Die außergewöhnlich starke Solvatochromie des Farbstoffes 1 (X=H) [6] findet somit auch in der Korrelation mit spezifischen Strukturmerkmalen einiger Lösungsmittel ihre Entsprechung. Im Gegensatz zu den im Abschnitt 1.3.2. (S. 30 ff.) beschriebenen LFE-Beziehungen des im Akzeptorteil substituierten Farbstoffes 1 (Nr. 25 - 30, Tabelle 4, S. 58 f.) hat hier die Absorptionskonstante ρ_s außerdem positives Vorzeichen. Das steht mit der Erwartung in Übereinstimmung, da der Substituent X über die Wasserstoffbrücke und den Donatorteil des Moleküls dessen π -Elektronensystem beeinflusst.

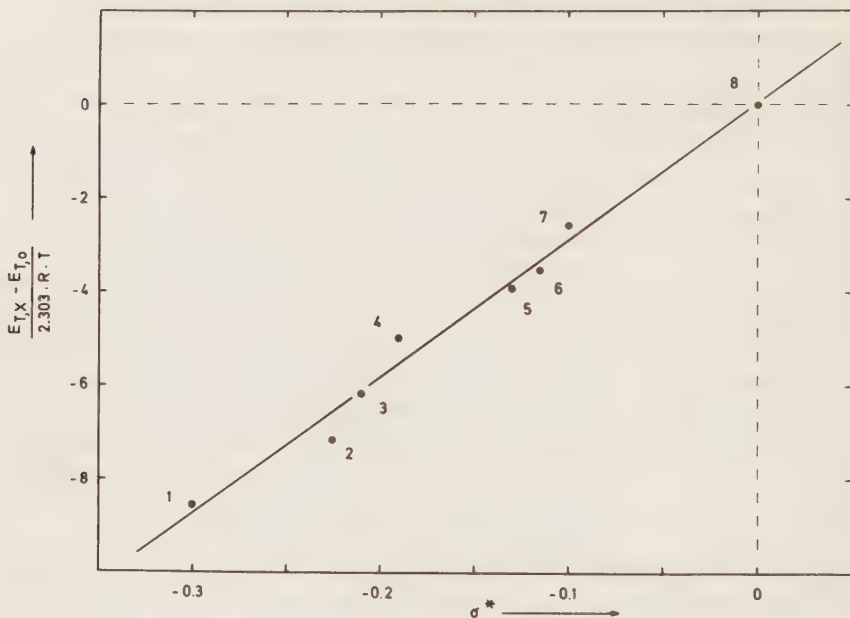


Abb. 4: Differenzen der modifizierten Übergangsenergien ($E_{T,X} - E_{T,CH_3}$)/ $2.303 \cdot R \cdot T$ der solvatochromen Absorptionsbande des Pyridinium-N-phenolat-betains 1 ($X=H$) in Abhängigkeit von den TAFTschen polaren Substituentenkonstanten σ^* für den Rest X des Lösungsmittels X-OH (aliphatische Alkohole); es bedeuten: 1) t-Butanol, 2) Pentanol-3, 3) Butanol-2, 4) i-Propanol, 5) n-Butanol, 6) n-Propanol, 7) Äthanol und 8) Methanol.

Die in Abbildung 4 und Gleichung (29) beschriebene LFE-Beziehung ist gleichzeitig nach unserer Kenntnis die erste Korrelation eines empirischen Strukturparameters mit einem empirischen Mediumparameter. Innerhalb des relativ engen Bereiches der aliphatischen Alkohole kann eine lineare Beziehung zwischen den polaren Substituentenkonstanten σ^* von TAFT [14] und den empirischen Parametern der Lösungsmittelpolarität, den E_T -Werten von DIMROTH und REICHARDT [6], formuliert werden:

$$E_T/\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = 39.8 \cdot \sigma^* + 55.5 \quad (30)$$

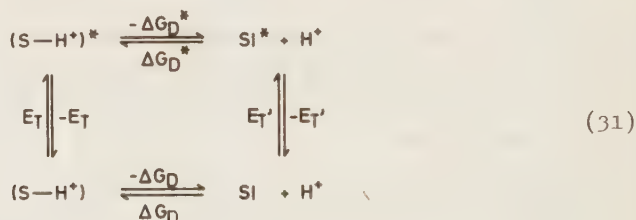
Die notwendige Beschränkung auf Alkohole X-OH mit unsubstituierten aliphatischen Resten X (die E_T -Werte von Äthylenglykol, Benzylalkohol, Wasser lassen sich nicht nach Gleichung (30) mit σ^* korrelieren) zwingt zu der Schlußfolgerung, daß die E_T -Werte dieser Lösungsmittel in erster Linie von dem über die Wasserstoffbrücke vermittelten polaren Effekt des aliphatischen Restes X bestimmt werden. Während im Falle des 4-Nitroanilins 23a offenbar die Ausschaltung der ungerichteten Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Lösungsmittel durch Vergleich mit dem N,N-Diäthyl-4-nitroanilin 23b erforderlich war, um den reinen Effekt der Wasserstoffbrücken-Bindung auf das Absorptionsverhalten hervortreten zu lassen, sind die intramolekularen CT-Banden des Betains 1 unmittelbar mit dem polaren Effekt von X im Sinne einer LFE-Beziehung zu verknüpfen. Der Grund hierfür kann möglicherweise in der unterschiedlichen Größe der beiden hinsichtlich der Natur der Lichtabsorption durchaus ähnlichen Moleküle gesehen werden: das kleine 4-Nitroanilin 23a reagiert leichter auf relativ starke individuelle Strukturänderungen seiner Solvathülle, während sich die Orientierung der Solvensmoleküle in der Umgebung des großen Pyridinium-N-phenolat-betains 1 und damit das Reaktionsfeld innerhalb der Reihe der aliphatischen Alkohole X-OH nur geringfügig ändern sollte.

Die in Gleichung (30) formulierte LFE-Beziehung mit einem hohen Grad an linearer Abhängigkeit gestattet es schließlich, die Größe noch unbekannter E_T -Werte oder polarer Substituentenkonstanten vorherzusagen. So sollten der iso-Amylrest ($\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; E_T -Wert von iso-Amylalkohol: 47.0 kcal/Mol [7b]) einen σ^* -Wert von ca. -0.213 und der Pentyl-2-Rest ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$; E_T -Wert von Pentanol-2: 46.5 kcal/Mol [6d]) einen σ^* -Wert von ca. -0.226 besitzen. Auf der anderen Seite sind für Cyclohexanol ($\text{c-C}_6\text{H}_{11}$; $\sigma^* = -0.15$ [14]) und Cyclopentanol ($\text{c-C}_5\text{H}_9$; $\sigma^* = -0.20$ [14]) E_T -Werte von etwa 49.5 bzw. 47.5 kcal/Mol zu erwarten.

1.4.4. LFE-Beziehungen zwischen der Verschiebung einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines Azofarbstoffes (S) und dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S beim Übergang von der konjugierten Säure ($S-H^+$) in die Farbbase S

Die Tatsache, daß ein Farbstoff mit Säure- oder Base-Eigenschaften in saurem oder alkalischem Milieu Licht verschiedener Wellenlänge absorbiert, ist seit langem bekannt und bei der Anwendung von Säure-Base-Indikatoren genutzt worden. Die Differenz der Absorptionswellenzahlen substituierter Azofarbstoffe, $\Delta \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{Säure}} - \tilde{\nu}_{\text{Base}}$, ist oft mit Substituentenkonstanten in Form einer LFE-Beziehung korrelierbar. Der Vollständigkeit dieser Übersicht wegen sollen im folgenden einige allgemeine Aspekte dieses Phänomens diskutiert und die beobachteten LFE-Beziehungen in Tabelle 4 (Teil 4, S. 62 f.) wiedergegeben werden.

FÖRSTER [43] postulierte bereits zu einer Zeit, da über die Geschwindigkeiten protolytischer Reaktionen sehr wenig bekannt war, die Einstellung eines Säure-Base-Gleichgewichtes während der Lebensdauer angeregter Zustände, um das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten bestimmter 3-Hydroxy- und 3-Amino-pyren-Derivate zu erklären. Die Säure-Base-Gleichgewichte sowie die elektronische Anregung des Systems lassen sich dabei in einem thermodynamischen Kreisprozeß (31)



(in der angelsächsischen Literatur als 'FÖRSTER energy cycle' bekannt) darstellen. Die Freie Dissoziationsenthalpie für den Grundzustand (ΔG_D) und den angeregten Zustand (ΔG_D^*) sowie die Anregungsenergien der Farbstoffsäure $S-H^+$ (E_T) und der konjugierten Base $SI + H^+$ (E_T') stehen wegen des Energieerhaltungssatzes gemäß Gleichung (32) miteinander in Zusammenhang:

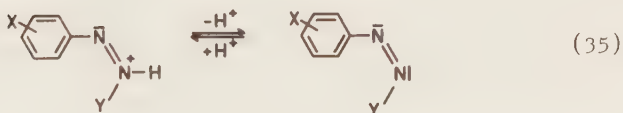
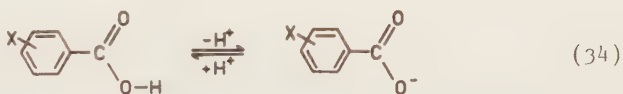
$$E_T - \Delta G_D^* - E_T' + \Delta G_D = 0 \quad (32)$$

Diese Gleichung kann unter Berücksichtigung von Gleichung (6) (S. 15) in (33) umgewandelt werden,

$$\frac{E_T - E_T'}{2.303 \cdot R \cdot T} = \lg \frac{K_A}{K_A^*}, \quad (33)$$

wobei K_A und K_A^* die Aciditätskonstanten der Säuren ($S-H^+$) bzw. $(S-H^+)^*$ bedeuten.

Die Acidität protonierter Phenylazo-Verbindungen, auf deren Diskussion wir uns wegen des vorliegenden experimentellen Materials beschränken wollen, kann nun ganz analog derjenigen substituierten Benzoesäuren durch Substituenten X verändert werden; die Gleichungen (34) und (35) machen die formale Ähnlichkeit beider Systeme anschaulich, wobei allerdings über die tatsächlich vorliegenden Strukturisomeren und Tautomeren bei Phenylazo-Verbindungen nichts ausgesagt werden soll.



Wenn nun der Substituent X die Acidität der Farbstoff-säure sowohl im Grundzustand ($S-H^+$) als auch im angeregten Zustand $(S-H^+)^*$ proportional zu seinem polaren Effekt beeinflusst, lassen sich zwei HAMMETT-Beziehungen (36) und (37) formulieren:

$$\lg \frac{K_{A,X}}{K_{A,O}} = \rho_G \cdot \sigma, \quad (36)$$

$$\lg \frac{K_{A,X}^*}{K_{A,O}^*} = \rho_A \cdot \sigma. \quad (37)$$

Darin bezeichnet der Index o wiederum die unsubstituierte (Referenz-)Verbindung; ρ_G und ρ_A sind die Reaktionskonstanten der Dissoziationsreaktionen im Grund- bzw. im angeregten Zustand. Es ist also

$$\lg \frac{K_{A,X}}{K_{A,o}} - \lg \frac{K_{A,X}^*}{K_{A,o}^*} = (\rho_G - \rho_A) \cdot \sigma \quad (38)$$

und nach Umformen

$$\lg \frac{K_{A,X}}{K_{A,o}} - \lg \frac{K_{A,X}^*}{K_{A,o}^*} = \lg \frac{K_{A,X}}{K_{A,X}^*} - \lg \frac{K_{A,o}}{K_{A,o}^*}$$

und Einsetzen in Gleichung (33)

$$\frac{\Delta E_{T,X} - \Delta E_{T,o}}{2.303 \cdot R \cdot T} = (\rho_G - \rho_A) \cdot \sigma \quad (39)$$

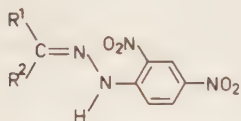
Die Gleichung (39) entspricht völlig der Gleichung (17) (S. 22), wobei an Stelle der Übergangsenergien E_T hier die Differenzen von Übergangsenergien ΔE_T (für ein und denselben Substituenten X) und an Stelle der Absorptionskonstanten ρ_s die Differenz zweier Reaktionskonstanten, ρ_G und ρ_A , erscheint ⁺).

Die Folgerungen aus dem FÖRSTERSchen Kreisprozeß sagen demnach prinzipiell nur LFE-Beziehungen zwischen der Substituentenkonstanten σ und der Bandenverschiebung $\Delta \tilde{\nu}$ zwischen Säure und Base voraus; tatsächlich bestehen bei den in Tabelle 4 (Teil 4, S. 62 f.) aufgeführten Azofarbstoffen entweder keine oder nur unbefriedigende LFE-Beziehungen zwischen σ -Werten und den Absorptionswellenzahlen der Farbstoffsäure ($\tilde{\nu}_{\text{Säure}}$) oder der konjugierten Base ($\tilde{\nu}_{\text{Base}}$).

Unter den Azofarbstoffen der Tabelle 4 sind wegen ihres sehr ähnlichen Verhaltens auch drei 2.4-Dinitrophenylhydrazone 24

⁺) Gleichung (39) ist formal der Gleichung (28) (S. 48), mit der das solvatochrome Verhalten des 4-Nitroanilins in aliphatischen Alkoholen erklärt wurde, völlig analog. In beiden Fällen läßt sich der reine polare Effekt eines Substituenten in Form einer LFE-Beziehung erst dann beschreiben, wenn durch die Bildung von Differenzen von Anregungsenergien, $\Delta E_{T,X}$, der Einfluß aller anderen Wechselwirkungen eliminiert worden ist.

[44] (Nr. 41 - 43, S. 62 f.) aufgenommen worden. Dabei soll beson-



a) $R^1 = C_6H_4X$, $R^2 = H$

b) $R^1 = C_6H_4X$, $R^2 = CH_3$

c) $R^1, R^2 = X^1, X^2$ (Alkyl)

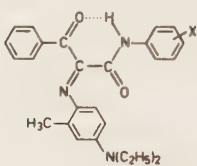
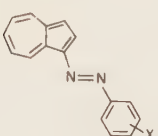
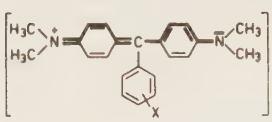
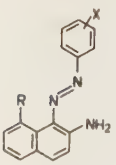
24

ders auf die di-alkyl-substituierte Verbindung 24c hingewiesen werden, deren Bandenverschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ gut mit der Summe $\sum \sigma^*$ der TAFTschen polaren Substituentenkonstanten der beiden Substituenten X^1 und X^2 korreliert. Diese auch bei reaktionskinetischen LFE-Beziehungen beobachtete Additivität der σ -Werte bei mehrfach substituierten Derivaten (wobei jedoch keine Konjugationseffekte zwischen den Substituenten X^1 und X^2 auftreten dürfen [3b]; [17], S. 299; [38], S. 592 f.) ist von YAGUPOL'SKII und GANDEL'SMAN [45] zur gezielten Synthese eines Azofarbstoffes ausgenutzt worden, dessen Absorptionsmaximum durch Protonierung praktisch nicht verschoben wird ($\Delta\tilde{\nu} \approx 0 \text{ cm}^{-1}$).

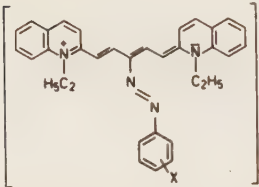
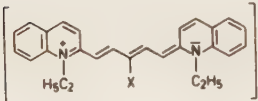
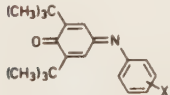
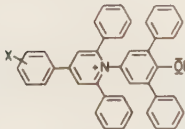
Anmerkungen zur Tabelle 4 (S. 56 ff.):

- a) Die absorbierenden Systeme sind innerhalb der Gruppen (1 bis 4) chronologisch nach dem Jahr ihrer Veröffentlichung aufgeführt. Die Koeffizienten der Korrelationsgeraden wurden nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate berechnet. Die Rechnungen wurden auf einem elektronischen Digitalrechner durchgeführt. Abweichungen der statistischen Parameter von denen, die möglicherweise in der Originalarbeit mitgeteilt werden, können durch Berücksichtigung neuerer oder zuverlässigerer Substituentenkonstanten bedingt sein. Im allgemeinen wurden die Absorptionsmaxima bei Raumtemperatur bestimmt; in Gleichung (17) (S. 22) wurde dann $T = 298,2^\circ$ gesetzt. Für die LFE-Beziehungen 18, 19 und 20 ist $T = 293,2^\circ$.
- b) Typ der Substituentenkonstanten;
- c) Anzahl der Wertepaare;
- d) Absolutbetrag des Korrelationskoeffizienten [49]; r hat das Vorzeichen der Absorptionskonstanten ρ_s ;
- e) Standardabweichung der Ordinatenwerte $(E_{T,X} - E_{T,o})/2.303 \cdot R \cdot T$;
- f) Absorptionskonstante;
- g) Standardabweichung der Absorptionskonstanten ρ_s ;
- h) die der Korrelation zugrundeliegenden Substituenten sind durch ihre laufende Nummer in Tabelle 9, S. 100, bezeichnet; ihr Typ (σ , σ^+ , σ^- , σ^*) ist aus der entsprechenden Spalte (vgl. b)) ersichtlich; der Standardsubstituent ist durch Semikolon von den anderen getrennt; die Buchstaben o, m und p bezeichnen ortho-, meta- oder para-ständige Substituenten, der Index - die entsprechende Substituentenkonstante σ^- ;
- i) nach der Literatur mittels Gleichung (18) (S. 23) berechnet.

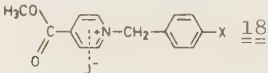
Tab. 4: Übersicht über bekannte LFE-Beziehungen zwischen Strukturänderung und Lichtabsorption organischer Verbindungen a)

absorbierendes System	Lit. (Jahr)	Nr.	Lösungsmittel	$\sigma^b)$
1. Verschiebung einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines π -Elektronensystems (S) unter dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S				
Azomethin-Farbstoffe <u>11</u>  <u>11</u>	[46] (1957)	1 2 3	Cyclohexan Essigsäurebutylester Methanol	σ σ σ
1-Phenylazo-azulene <u>12</u>  4: Bande I 5: Bande II <u>12</u>	[35] (1959)	4 5	Cyclohexan "	σ , σ
Malachitgrün <u>13</u>  <u>13</u>	[31] (1961)	6	Essigsäure, 98proz.	σ
1-Phenylazo-2-naphthylamine <u>14</u>  7- 9: R = OH 10-15: R = H <u>14</u>	[27] (1966)	7 8 9 10 11 12 13 14 15	Benzol " " Benzol " " Methylcyclohexan " "	σ_m σ_p, σ_p^- σ, σ_p^- σ_m σ_p, σ_p^- σ, σ^- σ_m σ_p, σ_p^- σ, σ^-

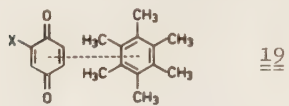
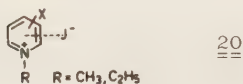
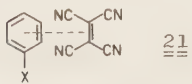
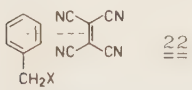
$n^c)$	$r^d)$	$s^e)$	$\rho_s^f)$	$s\rho_s^g)$	Substituenten $h)$
22	0.887	0.27	-1.33	0.16	1: 1; p: 2,26,32,35,42,45, 48,50,63,64,65; m: 2,26,32,42,44,45, 48,50,63,64; 2: wie 1, mit m:34, p:44; 3: wie 2;
24	0.832	0.30	-1.19	0.17	
24	0.712	0.26	-0.70	0.15	
23	0.981	0.15	1.75	0.07	4: 1; p: 2,26,32,34,36,45, 48,49,50,63,64,65; m:48,49,63, o(mit σ_p): 2,48,49, 50,63,64,65; 5: wie 4, ohne m:48,49,63, ohne o:48,49, Absolutbeträge von σ ;
18	0.927	0.50	-5.29	0.53	
15	0.981	0.08	-1.45	0.08	1; p: 2,24,48,62,63,64, 65; m: 2,48,50,62,63,64, 65;
15	0.958	0.12	-1.82	0.15	7: 1;26,27,30,32,40,48,50, 51,55,59,62,63,64,65; 8: 1;26-,27,32-,48-,61,62, 63,64,65; 9: 7(ohne 1) + 8; 10: wie 7, ohne m:64, mit m:61; 11: wie 8, mit p:36-; 12: 10(ohne 1) + 11; 13: wie 10; 14: wie 11; 15: wie 12;
10	0.966	0.28	-2.26	0.21	
24	0.956	0.22	-2.23	0.15	
15	0.971	0.13	-2.31	0.16	
11	0.960	0.38	-2.98	0.29	
25	0.955	0.29	-2.90	0.19	
15	0.964	0.16	-2.60	0.20	
11	0.954	0.32	-2.34	0.25	
25	0.951	0.26	-2.49	0.17	

absorbierendes System	Lit. (Jahr)	Nr.	Lösungsmittel	$\sigma^b)$
γ-Phenylazo-pentamethin- cyanin-Farbstoffe, ("Azo- cyanine") <u>15</u>  BF_4^- <u>15</u>	[18] (1970)	16 17 18 19	Methanol " " "	σ_o σ_m σ_p σ_m, σ_p
γ-substituierte Pentamethin- cyanin-Farbstoffe <u>16</u>  BF_4^- <u>16</u>	[30] (1971)	20	Methanol	σ_p
Phenolblau-Derivate <u>17</u>  <u>17</u>	[47] (1971)	21 22 23 24	Cyclohexan Tetrachlor- kohlenstoff m-Kresol Dimethylsulf- oxid	σ_p σ_p σ_p σ_p
Pyridinium-N-phenolat- betaine <u>1</u>  <u>1</u>	diese Arbeit	25 26 27 28 29 30	1,4-Dioxan Chloroform Aceton Acetonitril n-Butanol Methanol	σ σ σ σ σ σ

2. Verschiebung der Charge-Transfer-Absorptionsbande eines Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexes (S) unter dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S

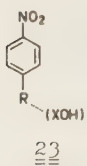
1-Benzyl-4-methoxycarbonyl- pyridinium-jodide 18	[16a] (1962)	31	1,2-cis-Dichlor- äthylen	σ_p
 <u>18</u>				

n ^{c)}	r ^{d)}	s ^{e)}	ρ_s ^{f)}	$s\rho_s$ ^{g)}	Substituenten ^{h)}
10	0.963	0.15 ⁱ⁾	1.42 ⁱ⁾	0.14 ⁱ⁾	16: o(mit σ_p): 2,26,27,33, 48,50,62,63,64,65; 17: m: 2,24,26,27,48,50,63; 18: p: 1; 2,24,26,27,32,36, 40,46,47,48,50,62, 63,64,65; 19: 17 + 18;
7	0.952	0.14 ⁱ⁾	1.25 ⁱ⁾	0.18 ⁱ⁾	
16	0.957	0.18	1.63	0.13	
23	0.938	0.19	1.55	0.12	
14	0.793	1.20	5.17	1.15	
					1; 2,26,30,31,33,36,42,47, 48,54,62,63,64;
10	0.910	1.32	7.26	1.17	21, 22, 23 und 24: 1; 38,39,40,41,43,44,45,49, 50;
10	0.939	1.16	7.93	1.03	
10	0.952	1.75	13.74	1.56	
10	0.929	1.54	9.73	1.37	
18	0.945	0.31	-2.73	0.24	25 - 30: 1; p: 2,20,26,27,30,48,50, 62,63,64, m: 2,27,48,50,62,63,64;
18	0.968	0.31	-3.64	0.24	
18	0.946	0.30	-2.72	0.23	
18	0.958	0.31	-3.18	0.24	
18	0.956	0.28	-2.83	0.22	
18	0.962	0.27	-2.97	0.21	
4	0.999	0.03	-1.68	0.04	1; 48,50,63;

absorbierendes System	Lit. (Jahr)	Nr.	Lösungsmittel	$\sigma^b)$
Para-Benzochinon-Hexamethyl- benzol-EDA-Komplexe <u>19</u>	[28] (1964)	32	Tetrachlor- kohlenstoff	σ_p
				
substituierte 1-Alkyl- pyridinium-jodide <u>20</u>	[16b] (1965)	33	Chloroform	σ
				
EDA-Komplexe aus substitu- ierten Benzolen und Tetra- cyanoäthylen, <u>21</u>	[39] (1970)	34	Dichlormethan	σ_p^+
				
EDA-Komplexe aus substitu- ierten Benzylverbindungen und Tetracyanoäthylen, <u>22</u>	[40] (1970)	35	Dichlormethan	σ^*
				

3. Verschiebung einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines π -Elektronen-
systems (S) unter dem Einfluß eines Substituenten X im Medium M

4-Nitroaniline und -phenol <u>23</u> in aliphatischen Alko- holen X-OH	[41]	36	X-OH	σ^*
	(1971)	37	X-OH	σ^*
		38	X-OH	σ^*

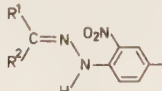
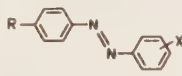
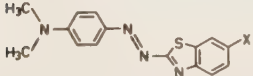
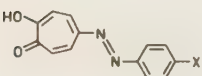
	36: <u>22</u> (R = NH ₂) relativ zu <u>22</u> (R = N(C ₂ H ₅) ₂) 37: <u>22</u> (R = NHC ₂ H ₅) relativ zu <u>22</u> (R = N(C ₂ H ₅) ₂) 38: <u>22</u> (R = OH) relativ zu <u>22</u> (R = OCH ₃)
---	---

$n^c)$	$r^d)$	$s^e)$	$\rho_s^f)$	$s\rho_s^g)$	Substituenten $h)$
13	0.964	1.19	-9.77	0.81	1; 2,26,30,32,35,45,48,50, 62,63,64,65;
6	0.978	1.44	-18.58	1.96	1; p: 2,26,35, m: 2,35;
11	0.946	2.28	17.32	1.98	1; 2, 3,17,19,20,24,40,49, 50,53;
14	0.990	0.40	4.29	0.18	2; 3, 5, 8, 9,11,13,14,15, 16,17,18,20,23;

10	0.980	0.31	5.65	0.40	36: 2; 1, 3, 5, 6, 7, 8,12, 20,24;
9	0.958	0.24	2.81	0.32	37: wie 36, ohne 12;
10	0.991	0.14	2.53	0.12	38: wie 36, ohne 12, mit 10;

absorbierendes System	Lit. (Jahr)	Nr.	Lösungsmittel	$\sigma^b)$
Pyridinium-N-phenolat- betain $\underline{\underline{1}}$ (X = H) (Struktur- formel s. Nr. 25) in ali- phatischen Alkoholen X-OH	[6a,d] und diese Arbeit	39	X-OH	σ^*

4. Verschiebung einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eines Azofarbstoffes (S) unter dem Einfluß eines Substituenten X im Substrat S beim Übergang von der konjugierten Säure (S-H⁺) in die Farbbase (S)

1-Phenylazo-azulene $\underline{\underline{12}}$ (s. Nr. 4), Bande II $\underline{\underline{=}}$	[35] (1959)	40	H ₂ O/HCl C ₂ H ₅ OH	σ
2,4-Dinitrophenylhydrazone $\underline{\underline{24}}$ 41: $\underline{\underline{24a}}$ 42: $\underline{\underline{24b}}$ 43: $\underline{\underline{24c}}$  $\underline{\underline{24}}$ a) R ¹ = C ₆ H ₄ X, R ² = H b) R ¹ = C ₆ H ₄ X, R ² = CH ₃ c) R ¹ , R ² = X ¹ , X ² (Alkyl)	[44] (1960)	41 42 43	CHCl ₃ NaOH/C ₂ H ₅ OH " "	σ, σ_p^- σ, σ_p^- $\Sigma \sigma^*$
Phenylazo-anilin-Derivate $\underline{\underline{25}}$  44, 45, 46: R = N(CH ₃) ₂ 47: R = N(CH ₂ CH ₂ OH) Diazahemicyanin $\underline{\underline{26}}$ 	[45] (1965, 1967)	44 45 46 47 48	C ₂ H ₅ OH/HCl C ₂ H ₅ OH " " C ₂ H ₅ OH/HCl C ₂ H ₅ OH	σ_m σ_p σ σ_p σ_p
5-Phenylazo-tropolone $\underline{\underline{27}}$ 	[48] (1971)	49	C ₂ H ₅ OH/HCl C ₂ H ₅ OH/KOH	σ_p

n ^{c)}	r ^{d)}	s ^{e)}	ρ_s ^{f)}	$s\rho_s$ ^{g)}	Substituenten ^{h)}
8	0.992	0.38	29.23	1.55	2; 3, 4, 5, 20, 21, 22, 24;
11	0.976	0.34	3.53	0.26	1; p: 2, 45, 49, 50, 63, 64, 65, m: 48, 49, 63;
9	0.960	0.93	5.03	0.55	41: 1; p: 40, 45, 48, 50, 63, m: 38, 48, 50;
8	0.992	0.40	4.92	0.25	42: 1; p: 2, 38, 48, 50, 63, m: 38, 48;
18	0.945	0.39	1.95	0.17	43: 2+2; 1+1, 2, 3, 4, 6, 12, 15, 17, 20, 2+3, 6, 12, 17, 20, 3+3, 20+20, 29+29;
12	0.980	0.38	6.67	0.43	44: 1; 2, 27, 32, 48, 51, 57, 58, 60, 62, 63, 65;
22	0.964	1.01	8.04	0.50	45: 1; 2, 25, 27, 30, 32, 38, 45, 48, 50, 51, 52, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65;
33	0.959	0.92	7.67	0.40	46: 44 (ohne 1) + 45;
15	0.970	0.87	9.33	0.65	47: 1; 2, 25, 27, 48, 50, 52, 55, 57, 58, 59, 60, 62, 63, 64;
11	0.935	0.76	3.24	0.41	48: 1; 2, 27, 38, 45, 48, 50, 52, 57, 58, 60;
9	0.991	0.15	2.93	0.15	1; 2, 26, 32, 48, 50, 62, 63, 65;

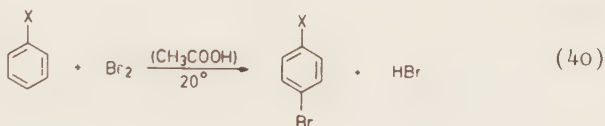
1.4.5. Zusammenfassende Diskussion der bekannten LFE-Beziehungen zwischen Strukturparametern und Lichtabsorption organischer Verbindungen

Eine zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse aus Tabelle 4 kann sich auf drei Beobachtungen konzentrieren:

1. Die Wahl der HAMMETTschen Substituentenkonstanten σ als einem Strukturparameter, mit dem auch UV/Vis-spektroskopische "Reaktionsserien" als LFE-Beziehungen dargestellt werden können, wird durch die Ergebnisse legitimiert. Offenbar machen sich jedoch konjugative Wechselwirkungen zwischen dem Substituenten und dem Elektronensystem des Moleküls stärker bemerkbar, als es nach den Voraussetzungen, die der Definition der Substituentenkonstanten σ zugrundeliegen, zu erwarten ist. Dafür spricht neben der Beobachtung, daß sich individuelle Abweichungen einzelner Substituenten bei verschiedenen Substraten wiederholen⁺), vor allem die Tatsache, daß die nach meta- und para-Substituenten getrennten Korrelationsrechnungen allgemein eine größere Absorptionskonstante ρ_s für die para-ständigen Substituenten ergeben. Die LFE-Beziehungen 7 und 8, 10 und 11, 17 und 18 sowie 44 und 45 der Tabelle dokumentieren deutlich diese erhöhte Suszeptibilität para-substituierter Verbindungen, jedoch gilt für andere Substrate das gleiche, wie hier nicht mitgeteilte Rechnungen zeigen.
2. Die unterschiedlichen Absorptionskonstanten ρ_s für meta- und para-ständige Substituenten führen bei ihrer gemeinsamen Berücksichtigung dazu, daß die Korrelationskoeffizienten r der UV/Vis-spektroskopischen LFE-Beziehungen im Mittel deutlich kleiner sind als diejenigen aus reaktionskinetischen Reaktionsserien (vgl. [5a] (1968), S. 12; [9]; [17], S. 291; [50], S. 36) (allerdings bei einer im allgemeinen größeren Anzahl von Wertepaaren, was ihre statistische Aussagekraft wiederum erhöht [51]). Eine genaue Analyse dieses Sachverhaltes muß jedoch die wechselnden Unsicherheiten verschiedener Substituentenkonstanten berücksichtigen.

⁺) Dieser Effekt soll hier nicht weiter verfolgt werden; auf einige der substituentenspezifischen Abweichungen ist bereits in Abschnitt 1.3.2. (S. 36 ff.) hingewiesen worden.

3. Obwohl im allgemeinen die Größenordnung der Absorptionskonstanten ρ_s denen von Reaktionskonstanten gleicht (vgl. [5a] (1968), S. 12 f.; [17], S. 291 f.; [50], S. 36), weisen die ersteren in Einzelfällen weitaus größere Zahlenwerte auf (z. B. Nr. 32, 33, 34, 39(!)), als sie bei reaktionskinetischen HAMMETT-Gleichungen beobachtet wurden. Dabei ist bemerkenswert, daß eine Struktur eines absorbierenden oder reagierenden Systems, die zu sehr ähnlichen angeregten oder Übergangszuständen führt, auch ähnliche Suszeptibilitäten gegenüber einer Substituentenvariation zeigt. So findet man für die Bromierung von substituierten Benzolen (Gleichung (40)) die außergewöhnlich große Reaktionskonstante $\rho = -12.1$ (mit σ^+ -Werten, zit. aus [50]). Die Größe des Substituenteneinflusses ist dem der UV/Vis-spektroskopischen LFE-Beziehung Nr. 34 (S. 60 f.; EDA-Komplex aus substituierten Benzolen und TCNE, σ^+ -Werte, $\rho_s = 17.32$) durchaus vergleichbar ⁺).



⁺) Die unterschiedlichen Vorzeichen von ρ und ρ_s trotz eines gleichen Substituenteneffektes beruhen darauf, daß in die HAMMETT-Gleichung nicht die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$, sondern der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten, $\lg k$, eingeht: $\lg k \sim -\Delta G^\ddagger$ (vgl. Gleichung (7), S. 15).

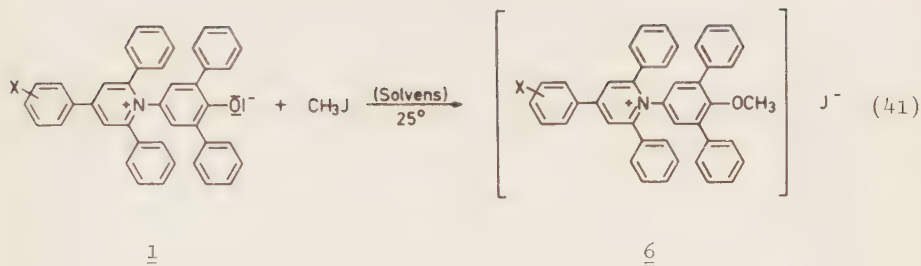
1.5. Der Einfluß von Substituenten und Lösungsmitteln auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1

Die Röntgenstrukturanalyse [42] des para-brom-substituierten Pyridinium-N-phenolat-betains 1e (S. 49) ergibt für die Länge der C-O - Bindung des Phenolat-Ringes mit 1.29 Å einen Wert, der Übergänge zur Chinonstruktur (C=O - Bindung im Chinon: 1.24 Å [42]) erkennen läßt. Die Ausbildung einer Wasserstoffbrücken-Bindung vom Phenolat-Sauerstoffatom zum Alkohol im Kristall [42] und in Lösung (S. 49) und das hohe Dipolmoment des Betains 1 im Grundzustand (S. 29) lassen jedoch die Vermutung zu, daß die Nukleophilie des Sauerstoffatoms noch zu hinreichend schnellen Substitutionsreaktionen mit geeigneten Reagenzien führen sollte. Diese Erwartung wird durch das Experiment bestätigt. In diesem Kapitel soll über den Einfluß des Substituenten X und verschiedener Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit einer solchen Reaktion berichtet werden.

1.5.1. Alkylierung des Pyridinium-N-phenolat-betains 1 mit Methyljodid

Die Wahl eines geeigneten Reagens zur Untersuchung des Substituenten- und Lösungsmiteleinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird von verschiedenen Randbedingungen bestimmt. Zunächst muß sichergestellt sein, daß das Substrat 1 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Teil des aktivierten Komplexes ist, die Reaktion also nach einem S_N2-Mechanismus abläuft. Zudem müssen Konkurrenzreaktionen mit dem Lösungsmittel ausgeschlossen sein, und schließlich sollte die Reaktion möglichst unter leicht konstant-zuhaltenden äußeren Bedingungen ablaufen.

Diese Voraussetzungen erfüllt die Reaktion mit Methyljodid bei 25° (Gleichung (41), S. 67) in einer Reihe von Lösungsmitteln. Sie verläuft glatt unter Bildung des (substituierten) 2.4.6-Triphenyl-N-[3.5-diphenyl-4-methoxy-phenyl]-pyridinium-jodids 6. Dabei verschwindet - wie in Abbildung 1 (S. 28) bereits mitgeteilt - die langwellige, solvatochrome Absorptionsbande des Betains 1, so daß sich die Reaktion UV/Vis-spektroskopisch verfolgen läßt.



Die Abnahme der Konzentration des Substrates S ($\equiv \underline{1}$), die nach einer Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung (42) ablaufen sollte (R = Reagens),

$$- \frac{d[S]}{dt} = k_2 \cdot [R] \cdot [S] , \quad (42)$$

läßt sich als Reaktion pseudoerster Ordnung mit einer experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} formulieren,

$$- \frac{d[S]}{dt} = k_{\text{exp}} \cdot [S] , \quad (43)$$

wenn die Anfangskonzentration des Reagens $[R]_0$ so groß ist, daß sie im Verlauf der Reaktion praktisch konstant bleibt. Es ist dann

$$k_{\text{exp}} = k_2 \cdot [R]_0 . \quad (44)$$

Da für das Pyridinium-N-phenolat-betain $\underline{1}$ in den für die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktion relevanten Konzentrationsgrenzen das BEER-LAMBERTSche Gesetz erfüllt ist [6a], läßt sich die experimentelle Geschwindigkeitskonstante k_{exp} unmittelbar aus den gemessenen Extinktionen nach der Gleichung (45) berechnen:

$$\ln E = - k_{\text{exp}} \cdot t + \ln E_0 . \quad (45)$$

Die Konstante k_{exp} ist der vorgegebenen Reagenskonzentration $[R]_0$ nach Gleichung (44) proportional; Abbildung 5 (S. 68) beweist das am Beispiel der Reaktion des Betains $\underline{1}$ (X=H) mit Methyljodid in Tetrahydrofuran.

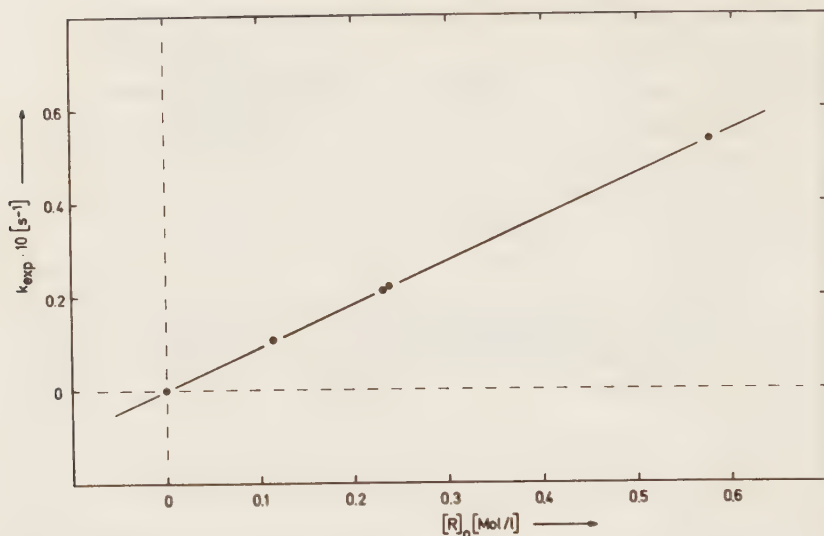


Abb. 5: Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} pseudoerster Ordnung von der Konzentration des im Überschuß eingesetzten Reagens, $[R]_0$; Reaktion des unsubstituierten Betains 1 mit Methyljodid in Tetrahydrofuran bei 25 °.

Ähnliche Geraden wurden auch für andere Lösungsmittel erhalten. Aus mindestens zwei Messungen von k_{exp} bei verschiedenen Reagenskonzentrationen $[R]_0$ wurde (zusammen mit dem Wert $k_{\text{exp}} = 0.0 \text{ s}^{-1}$ für $[R]_0 = 0.0 \text{ Mol/l}$) jeweils nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate die wahre Geschwindigkeitskonstante k_2 für jedes Lösungsmittel berechnet.

1.5.2. Der Einfluß des Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Methylierungsreaktion (41) der substituierten Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 wurden zunächst in Chloroform als Lösungsmittel gemessen. Mit Halbwertszeiten von ca. 4 bis 15 Minuten (je nach der Reagenskonzentration $[R]_0$) ist die Reaktion gut zu verfolgen. Es zeigt sich, daß sich der polare Effekt des Substituenten X auf die Elektronendichte am Phenolat-Sauerstoff über drei Phenylringe hinweg in einem deut-

lich meßbaren Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante k_2 bemerkbar macht. Der Logarithmus der relativen Geschwindigkeitskonstanten, $\lg (k_2/k_{2,0})$ (der Index 0 bezeichnet die unsubstituierte Verbindung), läßt sich mit den HAMMETT'schen Substituentenkonstanten σ korrelieren, wie Abbildung 6 veranschaulicht.

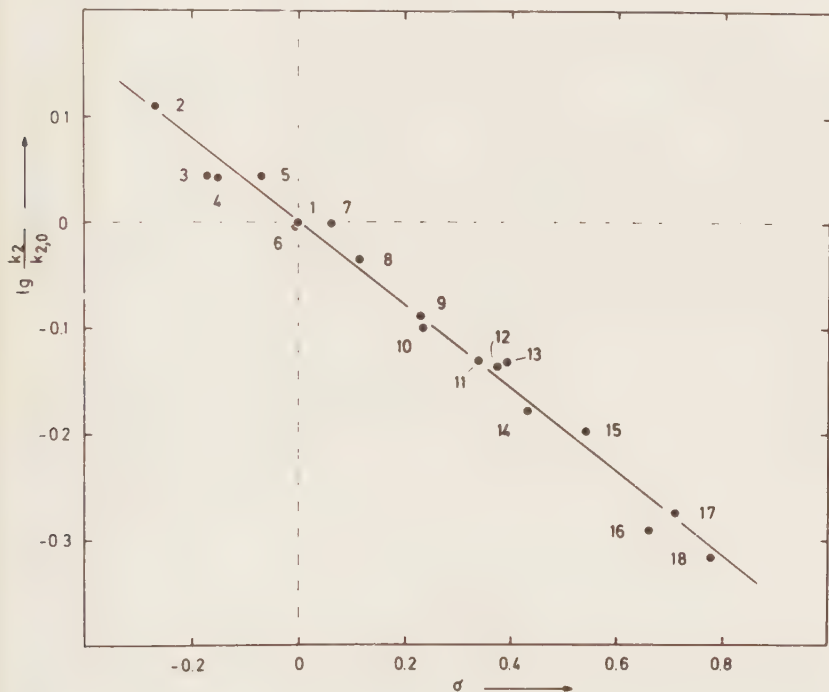


Abb. 6: Korrelation der dekadischen Logarithmen der relativen Geschwindigkeitskonstanten, $\lg (k_2/k_{2,0})$, der Methylierungsreaktion (41) substituierter Pyridinium-N-phenolatbetaine 1 mit den HAMMETT'schen Substituentenkonstanten; Lösungsmittel: Chloroform; 25°. Die Substituenten sind in der Abbildung mit ihren Nummern der Tabelle 1, S. 31, Spalte 1, bezeichnet.

Die HAMMETT-Gleichung lautet nach Ausgleichsrechnung

$$\lg \frac{k_2}{k_{2,0}} = -0.40 \cdot \sigma + 0.0003 \quad (46)$$

(Anzahl der Wertepaare $n = 18$; Standardabweichung der Ordinatenwerte $s = 0.015$; Korrelationskoeffizient $r = -0.993$)

Die Reaktionskonstante ρ hat erwartungsgemäß (vgl. S. 23) negatives Vorzeichen. Die Suszeptibilität der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber einer Strukturvariation liegt in einer Größenordnung, wie sie bei einer ähnlichen Reaktion gefunden wurde ($X-C_6H_4-O^- + C_2H_5J \rightarrow X-C_6H_4-OC_2H_5 + J^-$; in Äthanol bei 43 °; $\rho = -0.99$ [9] ⁺)).

Vergleicht man Abbildung 6 mit Abbildung 2 (S. 32) ⁺⁺) und der Tabelle 2 (S. 33), so fallen die geringeren Abweichungen der Substituenten auf, deren konjugative Wechselwirkung mit dem Chromophor bei UV/Vis-spektroskopischen LFE-Beziehungen zu besonders ausgeprägten Bandenverschiebungen führte (vgl. S. 36 ff.). Insbesondere die Phenyl-Gruppe in para-Stellung erweist sich jetzt als ein Substituent, dessen Reaktivität seiner Substituentenkonstanten σ entspricht, wohingegen die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande des para-phenyl-substituierten Betains 1 nur schlecht mit dem entsprechenden σ -Wert wiedergegeben werden kann.

Eine ähnliche Substituentenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit findet man in Acetonitril. Die HAMMETT-Gleichung läßt sich für dieses Lösungsmittel als Gleichung (47) formulieren:

$$\lg \frac{k_2}{k_{2,0}} = -0.15 \cdot \sigma + 0.012 \quad (47)$$

$$(n = 18; s = 0.016; r = -0.948)$$

Die Reaktionskonstante deutet auf eine geringere Substituentenssuszeptibilität der Reaktion in diesem Lösungsmittel hin. Wenn auch Schlüsse aus nur zwei Reaktionsserien unsicher sind, so scheint

⁺) Beide Reaktionen sind jedoch nur unter Vorbehalt miteinander vergleichbar, da einmal das Betain 1 - wie auf Seite 66 bereits erwähnt - kein reines Phenolat-Sauerstoffatom besitzt und außerdem Temperatur und Lösungsmittel beider Reaktionen verschieden sind. In aliphatischen Alkoholen läuft die Reaktion (41) sehr langsam ab und ihre Geschwindigkeitskonstante ist darüber hinaus (offenbar wegen Nebenreaktionen des Methyljodids, vgl. S. 72) weniger genau zu bestimmen, so daß von einer Untersuchung des Substituenteneffektes dieser Reaktion in Äthanol abgesehen wurde.

⁺⁺) Abbildung 2 (Lösungsmittel Methanol) kann durchaus als repräsentativ für alle anderen in den Tabellen 2 und 3 (S. 35) beschriebenen UV/Vis-spektroskopischen LFE-Beziehungen gelten.

doch die Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber einem Substituentenwechsel mit zunehmender Lösungsmittelpolarität abzunehmen. Im Falle der MENSCHUTKIN-Reaktion (58) substituierter N,N-Dimethylbenzylamine mit Methyljodid, die der hier untersuchten Reaktion (41) durchaus vergleichbar ist, kann diese Feststellung als bewiesen gelten (s. S. 82 ff.).

1.5.3. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Wie in dem vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, läßt sich der Einfluß eines Substituenten auf die Geschwindigkeit der Methylierung der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 gut mit einem empirischen Strukturparameter als LFE-Beziehung beschreiben. Es lag nahe zu untersuchen, ob auch der Einfluß des Lösungsmittels auf analoge Weise mit einem empirischen Parameter für die Lösungsmittelpolarität quantitativ erfaßt werden kann. Die Antwort auf diese Frage ist insofern von besonderem Interesse, als mit den E_T -Werten von DIMROTH und REICHARDT [6] ein solcher Parameter zur Verfügung steht, der über das UV/Vis-spektroskopische Verhalten eben dieses Farbstoffes definiert ist. Durch die Korrelation der Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktivität des Betains 1 ($X = H$) mit den E_T -Werten in einer LFE-Beziehung wäre zum ersten Mal eine Verknüpfung von kinetischen und spektroskopischen Verfahren zur Definition empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität (vgl. [7]) durch ein und dasselbe Substrat möglich.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Reaktion (41) (S. 67) des unsubstituierten Betains 1 ($X = H$) wurden daher nach der im Abschnitt 1.5.1. beschriebenen Methode in zehn Lösungsmitteln bestimmt und ihre Logarithmen zu den E_T -Werten dieser Lösungsmittel in Beziehung gesetzt; das Ergebnis ist in Abbildung 7 (S. 72) graphisch dargestellt.

Wie die Abbildung zeigt, besteht kein systematischer Zusammenhang zwischen beiden Größen. Allein die Tatsache, daß die Reaktion in den protonischen Solventien n-Butanol und Methanol ca. 100-mal langsamer abläuft als in den übrigen Lösungsmitteln,

ist durch die Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen Phenolat-Sauerstoff und Alkohol verständlich ⁺). Bei der bereits erwähnten MEN-SCHUTKIN-Reaktion (58) zwischen N.N-Dimethylbenzylamin und Methyljodid (S. 82 ff., vgl. Abbildung 10a) ist eine ganz ähnliche Reaktionsverzögerung in protonischen Lösungsmitteln zu beobachten.

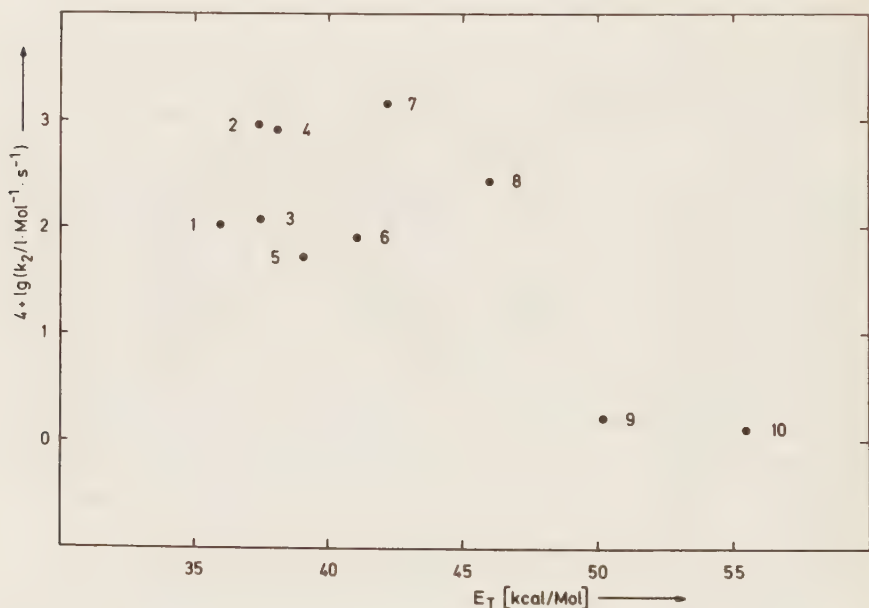


Abb. 7: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Methylierung des unsubstituierten Pyridinium-N-phenolat-betains $\underline{1}$ ($X=H$) mit Methyljodid von dem empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität E_T von DIMROTH und REICHARDT [6] für verschiedene Lösungsmittel bei 25 °; es bedeuten: 1) 1.4-Dioxan, 2) Tetrahydrofuran, 3) Chlorbenzol, 4) Essigsäure-äthylester, 5) Chloroform, 6) Methylenchlorid, 7) Aceton, 8) Acetonitril, 9) n-Butanol und 10) Methanol.

⁺) Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion in diesen beiden Lösungsmitteln sind übrigens mit größeren Fehlern behaftet als die der anderen Reaktionen, da die ersteren eine (scheinbare) Beschleunigung mit fortschreitender Reaktionsdauer zeigen und daher die experimentelle Geschwindigkeitskonstante k_{exp} graphisch als "Anfangsgeschwindigkeit" bestimmt wurde. Es ist wahrscheinlich, daß unter den Meßbedingungen (für n-Butanol: $\lambda = 573 \text{ nm} \hat{=} 49.9 \text{ kcal/Mol}$; für Methanol: $\lambda = 515 \text{ nm} \hat{=} 55.5 \text{ kcal/Mol}$) die Kohlenstoff-Jod-Bindung des Methyljodids (Bindungsenergie ca. 45 kcal/Mol [38], S. 172) homolytisch gespalten wird und das Substrat durch Redoxreaktionen der Alkylierungsreaktion entzogen wird.

Die Anwendung der qualitativen Theorie des Lösungsmittel-
 einflusses von HUGHES und INGOLD [7b] auf die Reaktion (41) führt
 darüber hinaus zu keinen eindeutigen Voraussagen über die Ände-
 rung der Geschwindigkeit mit wechselnder Lösungsmittelpolarität,
 da bei der Bildung des aktivierten Komplexes mit der Verschmierung
 der negativen Ladung über $-O(\delta-)\dots\overset{\overset{|}{F}}{\underset{\underset{|}{F}}{C}}\dots J(\delta-)$ eine Trennung un-
 gleicher Ladung innerhalb des Substrates gekoppelt ist. Die rela-
 tive Stabilisierung des einen oder des anderen Zustandes durch
 das Lösungsmittel beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit in nicht
 zu überschauender Weise.

1.6. Zum Einfluß des Lösungsmittels auf Absorptions- und Reaktionskonstanten

Die früheren zusammenfassenden Darstellungen über empirische LFE-Beziehungen [9, 14] und auch die Kapitel 1.3., 1.4. und 1.5. dieser Arbeit diskutieren allein den Einfluß eines Strukturparameters als variable Größe. Dabei wurden eine Reaktionskonstante ρ und eine Absorptionskonstante ρ_s als Maßzahlen für die Suszeptibilität eingeführt, mit der die Reaktivität oder die Energie für die elektronische Anregung eines Substrates auf bestimmte Strukturänderungen reagiert. Die Konstanten ρ und ρ_s werden sowohl von der Natur des Systems als auch von den äußeren Bedingungen determiniert.

Spätere Untersuchungen von LFE-Beziehungen widmen sich auf der anderen Seite ausschließlich dem Einfluß eines Mediumparameters auf Anregungsenergien, Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten eines Substrates unveränderter Struktur [6b, 7a]. Die simultane Korrelation von Struktur- und Mediumparametern mit einer dritten Energie- oder Enthalpiegröße wurde bisher hingegen kaum untersucht, und für einen Teilaspekt dieses Problems gilt, was von verschiedenen Autoren festgestellt wurde: "...über die Lösungsmittelabhängigkeit von ρ ist wenig bekannt" ([17], S. 294, (1971)) und "the dependence of ρ on solvent is very marked but is not well understood theoretically" ([4], S. 26, (1972)).

In diesem Kapitel soll der Versuch unternommen werden, die theoretischen Probleme der Kombination von Struktur- und Mediumparametern in LFE-Beziehungen zu beleuchten und auf dieser Grundlage die wenigen bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse zu diskutieren.

1.6.1. Herleitung und Diskussion einer Mehrparameter-LFE-Beziehung zur simultanen Korrelation von Geschwindigkeitskonstanten oder Anregungsenergien mit Struktur- und Mediumparametern

Eine in empirischen LFE-Beziehungen auftretende Observable eines Systems (z. B. $\lg k$, $\lg K$, $\tilde{\nu}$, ν) ist immer einer Enthalpie- oder Energiegröße ($\Delta G^\ddagger$, ΔG° , E_T ; im folgenden allgemein als ΔG bezeichnet) proportional. Bei der Vielfalt der Wechselwirkungen, die zwischen dem betrachteten Substrat und einem Substituenten oder dem

Lösungsmittel existieren können, wird ΔG in den meisten Fällen von mehreren Faktoren abhängen und ist somit eine Funktion mehrerer Variabler,

$$\Delta G = f(x, y, z \dots) \quad (48)$$

Die Existenz einer LFE-Beziehung bedeutet demnach, daß in dem totalen Differential von ΔG ,

$$d\Delta G = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x}\right)_{y,z,\dots} \cdot dx + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial y}\right)_{x,z,\dots} \cdot dy + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial z}\right)_{x,y,\dots} \cdot dz + \dots \quad (49)$$

die Differentiale dx , dy , $dz \dots$ bis auf eines entweder Null oder einander proportional und die partiellen Differentialquotienten konstant sind ⁺). Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so muß außerdem durch das Experiment gewährleistet sein, daß alle auf das System Einfluß nehmenden Faktoren bis auf einen einzigen innerhalb einer Reaktionsserie gleich sind.

Bei der gleichzeitigen Korrelation von Struktur- und Mediumparametern mit ΔG reduziert sich das Problem auf die mathematische Analyse einer Funktion zweier Veränderlicher [5a, 52],

$$\Delta G = f(x, y) \quad (50)$$

Die Voraussetzung der Stetigkeit und Differenzierbarkeit dieser Funktion ist bei der beobachteten Existenz von LFE-Beziehungen erfüllt; es muß allerdings berücksichtigt werden, daß x und y unter Umständen ihrerseits mittelbare Funktionen und somit nicht unabhängig voneinander sind. Die betrachtete Energiegröße ΔG läßt sich dann in der Nachbarschaft des Funktionswertes $\Delta G(0,0)$ in eine Reihe entwickeln [53]:

⁺) Wendet man diese Schlußfolgerung auf die Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ an, so erkennt man, daß bereits einfache Zwei-Parameter-LFE-Beziehungen (z. B. die HAMMETT-Gleichung) allein durch die Änderung der Enthalpie ΔH (isoentropisches Verhalten), der Entropie ΔS (isoenthalpisches Verhalten) oder ihre mutuelle lineare Abhängigkeit (isokinetisches Verhalten) bedingt sein können ([5a] (1968), S. 21; [17], S. 128) und daher ihre strenge theoretische Deutung wegen der Vielfalt der Wechselwirkungen zwischen Substrat, Reagens und Medium in den seltensten Fällen möglich ist.

$$\Delta G(x,y) = \Delta G(0,0) + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x}\right)_{0,0} \cdot x + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial y}\right)_{0,0} \cdot y + \frac{1}{2!} \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2}\right)_{0,0} \cdot x^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x \partial y}\right)_{0,0} \cdot x \cdot y + \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial y^2}\right)_{0,0} \cdot y^2 \right] + \dots \quad (51)$$

Sind die zweiten (und höheren) gegenüber den ersten partiellen Differentialquotienten sehr klein ⁺), so können sie vernachlässigt werden; Gleichung (51) vereinfacht sich zu Gleichung (52):

$$\Delta G(x,y) = \Delta G(0,0) + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x}\right)_{0,0} \cdot x + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial y}\right)_{0,0} \cdot y + \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x \partial y}\right)_{0,0} \cdot x \cdot y \quad (52)$$

Setzt man für die Strukturvariable x die Substituentenkonstante σ und für die Mediumvariable y den empirischen Parameter E_T für die Lösungsmittelpolarität und berücksichtigt zudem, daß der partielle Differentialquotient $(\partial \Delta G / \partial \sigma)$ der Reaktionskonstanten ρ (die folgenden Ausführungen gelten sinngemäß auch für Absorptionskonstanten ρ_s) und der partielle Differentialquotient $(\partial \Delta G / \partial E_T)$ der Lösungsmittelsuszeptibilität a entspricht ⁺⁺), so folgt schließlich

$$\Delta G(\sigma, E_T) - \Delta G(0,0) = \rho \cdot \sigma + a \cdot E_T + \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \sigma \partial E_T}\right)_{0,0} \cdot \sigma \cdot E_T \quad (53)$$

In dieser Vier-Parameter-LFE-Beziehung (53) gibt das gemischte dritte Glied über die Abhängigkeit der Reaktionskonstanten ρ von der Polarität des Lösungsmittels (E_T) Auskunft ⁺⁺⁺).

⁺) Falls sowohl x als auch y der Größe ΔG direkt proportional sind, werden diese Differentialquotienten exakt Null.

⁺⁺) Der Einfluß des Lösungsmittels auf UV/Vis-, IR-, ESR- und NMR-spektroskopische sowie auf reaktionskinetische ($\log k$) und thermodynamische Parameter ($\log K$) läßt sich, wie von REICHARDT und DIMROTH an einer großen Zahl von Beispielen gezeigt wurde [6b], quantitativ in Form der LFE-Beziehung $y = a \cdot E_T + b$ beschreiben. Dabei ist a eine Reaktions- oder Absorptionskonstante für die Variation des Lösungsmittels (analog zu ρ oder ρ_s); sie ist ein Maß für die Suszeptibilität, mit der die jeweilige Enthalpie- oder Energiegröße y des Substrates auf die Veränderung der Lösungsmittelpolarität (Maßzahl E_T) reagiert.

⁺⁺⁺) Wegen der beliebigen Reihenfolge der Differentiationen bei gemischten Ableitungen (Satz von Schwarz [53]) gilt dasselbe für die Abhängigkeit der Suszeptibilität a lösungsmittelabhängiger Reaktionsserien vom Substituenten X des Substrates, $(\partial^2 \Delta G / \partial E_T \partial \sigma) = da/d\sigma$).

Da $(\partial \Delta G / \partial \sigma) = \rho$, ist

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \sigma \partial E_T} = \frac{d\rho}{dE_T} \quad (54)$$

Erweist sich in einer Reihe von Reaktionsserien die Reaktionskonstante ρ als von der Lösungsmittelpolarität (E_T) unabhängig, so ist $d\rho/dE_T = 0$ und Gleichung (53) geht in Gleichung (55) über [†]):

$$\Delta G(\sigma, E_T) - \Delta G(0, 0) = \rho \cdot \sigma + a \cdot E_T \quad (55)$$

Die Fläche $\Delta G(\sigma, E_T)$, die dieser Funktion entspricht, ist eine Ebene im $\Delta G, \sigma, E_T$ -Koordinatensystem (Abbildung 8a), S. 78), die durch eine Schar paralleler Geraden $\Delta G(\sigma) = \rho \cdot \sigma + \text{const.}$ (für verschiedene Werte von E_T) über der σ, E_T -Ebene aufgespannt wird; jede Gerade entspricht einer Reaktionsserie mit gleicher Steigung (dasselbe gilt mutatis mutandis für die Schar der parallelen Geraden $\Delta G(E_T) = a \cdot E_T + \text{const.}$).

Die Abbildung, welche die simultane Korrelation empirischer Struktur- und Mediumparameter mit einer Größe ΔG anschaulich, aber durchaus zutreffend beschreibt, kann auch einen linearen Zusammenhang zwischen ρ und E_T erläutern helfen (Abbildung 8b)). In diesem Fall haben die Differentialquotienten der Gleichung (54) einen von Null verschiedenen, konstanten Wert; die Steigung der Korrelationsgeraden einer Folge von LFE-Beziehungen zwischen der

[†]) Die Vier-Parameter-LFE-Beziehung (55), die eine unabhängige Strukturvariable σ und eine unabhängige Lösungsmittelvariable E_T mit einer Enthalpie- oder Energiegröße ($\log k$, $\log K$, E_T) verknüpft, ist formal anderen Vier-Parameter-LFE-Beziehungen völlig analog, z. B. $\lg(k/k_0) = \rho^* \cdot \sigma^* + \delta \cdot E_s$ (TAFT [14], Gl. (20), S. 648; Abhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten von polaren und sterischen Effekten), $\lg(k/k_0) = s \cdot n + s' \cdot e$ (C. G. SWAIN und C. B. SCOTT, J. Amer. Chem. Soc. 75, 141 (1953); Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von Nukleophilie- und Elektrophilie-Parametern des Lösungsmittels), $\lg(k/k_0) = \rho(\sigma + r\Delta\sigma_R^+)$ (Y. YUKAWA und Y. TSUNO, Bull. Chem. Soc. Jap. 32, 965, 971 (1959); Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit elektrophiler Reaktionen von induktiven und konjugativen Effekten der Substituenten).

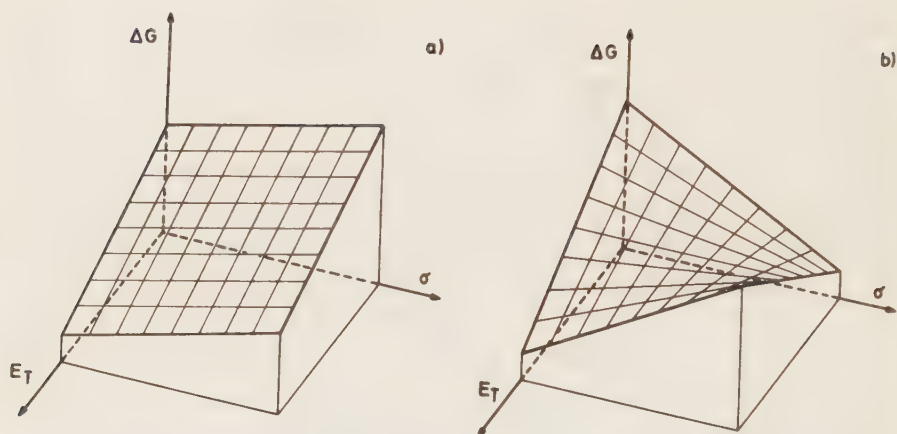


Abb. 8: Graphische Darstellung der Vier-Parameter-LFE-Beziehung (53) zwischen der abhängigen Variablen ΔG (z. B. $\log k$, $\log K$, E_T'), dem Strukturparameter σ und dem Lösungsmittelparameter E_T . Die Flächen werden jeweils durch zwei Scharen von Geraden aufgespannt, von denen die einen der $\Delta G, \sigma$ -Ebene, die anderen der $\Delta G, E_T$ -Ebene parallel sind. Eine solche Gerade ist eine Korrelationsgerade einer empirischen LFE-Beziehung. a) Die Reaktionskonstante ρ ist vom Lösungsmittel unabhängig; b) die Reaktionskonstante ρ verändert sich linear mit E_T .

Energiegröße ΔG und der Struktur (σ) ändert sich stetig mit der Lösungsmittelpolarität (E_T)⁺. Man kann sich entweder durch die Konstruktion dieser Sattelfläche (zwei Scharen von Geraden) oder durch einfache Anwendung der Trigonometrie davon überzeugen, daß auch die Größe a einer entsprechenden Reihe von Reaktionsserien in diesem Fall den Substituentenkonstanten σ der jeweiligen Substrate proportional sein muß.

Schließlich läßt sich eine Fläche $\Delta G(\sigma, E_T)$ konstruieren, die in einer Weise gekrümmt ist, welche LFE-Beziehungen entweder nur in der $\Delta G, \sigma$ - oder nur in der $\Delta G, E_T$ -Ebene zuläßt. In diesem Fall sind die Proportionalitätskonstanten (ρ oder ρ_s bzw. a) dem jeweiligen anderen unabhängigen Parameter (E_T bzw. σ) nicht proportional.

⁺) Die (willkürliche) Konstruktion der Abbildung 8b) beschreibt übrigens den Fall, daß sich das Vorzeichen von ρ mit dem Lösungsmittel ändert und somit der Einfluß des Substituenten auf den aktivierten Komplex oder den angeregten Zustand eines Farbstoffes

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die simultane Korrelation von Struktur- und Mediumparametern eines Systems mit dem gleichen Enthalpie- oder Energieparameter unter gewissen Voraussetzungen zu bestimmten, vorhersagbaren Abhängigkeiten einer Proportionalitätskonstanten von der jeweils anderen Variablen führen muß. Die Beobachtung von LFE-Beziehungen sowohl zwischen ΔG und σ als auch zwischen ΔG und E_T ergibt zwangsläufig Proportionalitätskonstanten ρ , ρ_s und a , die entweder gemäß den Gleichungen (56) (vgl. Abbildung 8a)) oder gemäß den Gleichungen (57) (vgl. Abbildung 8b)) von den jeweils unbeteiligten Parametern abhängen:

$$\left. \begin{aligned} \rho(E_T) &= \text{const.} \\ a(\sigma) &= \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad (56)$$

$$\left. \begin{aligned} \rho(E_T) &= m \cdot E_T + \text{const.} \\ a(\sigma) &= m' \cdot E_T + \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Erweist sich ρ (oder a) einer Reihe von Reaktionsserien der Variablen E_T (oder σ) als nicht proportional, so ist damit eine Zwei-Parameter-LFE-Beziehung zwischen ΔG und E_T (oder σ) ausgeschlossen.

1.6.2. Experimentelle Untersuchungen zur Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- und der Reaktionskonstanten einschließlich der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1

Die experimentelle Untersuchung der simultanen Korrelation von Struktur- und Mediumparametern in LFE-Beziehungen, auf die die Vier-Parameter-Gleichung (55) (S. 77) möglicherweise angewendet werden könnte, macht eine relativ große Zahl von Experimenten mit einem Substrat nötig, welches sowohl einem Substituenten- als auch einem Lösungsmittelwechsel unterworfen wird. Diese Voraussetzung und der notwendige hohe Grad an Linearität der LFE-Beziehungen mögen Gründe dafür sein, daß - wie bereits erwähnt - über den Lösungsmiteleinfluß auf Reaktions- oder Absorptionskonstanten sehr wenig bekannt ist.

allein durch das Solvens "umgepolt" wird. Nach der Definition von ρ (S. 17 und S. 23 f.) bedeutet dies jedoch einen Wechsel im Reaktionsmechanismus.

Die bisher vorliegenden Arbeiten, in denen der Substituenteneinfluß auf die Lage einer UV/Vis-Absorptionsbande eines Farbstoffes in mehreren Lösungsmitteln untersucht wurde, stammen von WEISSBERGER und Mitarbeitern [46] (Nr. 1 - 3, Tabelle 4, S. 56 f.) und von FIGUERAS und Mitarbeitern [47] (Nr. 21 - 24, Tabelle 4, S. 58 f. ⁺). Die geringe Zahl der verwendeten Lösungsmittel läßt in beiden Fällen keine quantitativen Aussagen zu. Trägt man die berechneten Absorptionskonstanten ρ_s der Azomethine 11 [46] gegen die E_T -Werte auf (wobei für Essigsäurebutylester der Wert des Essigsäureäthylesters gesetzt wird), so liegen die drei Punkte nahezu auf einer Geraden. Bei den Phenolblau-Derivaten 17 [47] fällt die große Absorptionskonstante ρ_s des m-Kresols auf. Nimmt man auch hier einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen ρ_s und E_T an, wie er durch die drei übrigen Reaktionsserien wahrscheinlich gemacht wird, so wäre ein ρ_s -Wert von etwa 8.0 - 8.5 für m-Kresol zu erwarten (mit Hilfe des E_T -Wertes von Toluol abgeschätzt). Möglicherweise läßt sich die stark erhöhte Substituentensensibilität des Farbstoffes 17 in diesem Lösungsmittel als Indiz für spezifische Wechselwirkungen zwischen Substrat und Solvens deuten ⁺⁺).

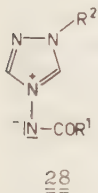
Auf zwei weitere Arbeiten, die zumindest in Ansätzen die oben erörterte simultane Korrelation von Struktur- und Mediumparametern mit Absorptionswellenzahlen versuchen, sei der Vollständigkeit halber hingewiesen. SCHUBERT, STEADLY und CRAVEN [54] berichten über die Lösungsmittelabhängigkeit der UV/Vis-Absorptionsbanden der vier in para-Stellung substituierten Halogen-Nitrobenzole und -Acetophenone. Sie interpretieren die lösungsmittelabhängige Absorptionswellenzahl $\tilde{\nu}_H$ der unsubstituierten Verbindung als einen empirischen Lösungsmittelparameter und korrelieren diesen mit den Wellenzahlen $\tilde{\nu}_X$ der Halogen-Derivate. Auf diese Weise erhalten sie für jedes Halogen eine Gerade mit bestimmter Steigung:

⁺) Die spektroskopischen LFE-Beziehungen Nr. 21 - 24 wurden wegen ihrer Lösungsmittelabhängigkeit nach den mitgeteilten Daten berechnet; in der Originalarbeit selbst werden keine derartigen LFE-Beziehungen formuliert. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Lösungsmittelabhängigkeit des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges des p-Benzochinon-(4'-dimethylamino)-anils-4 ("Phenolblau") hingewiesen, die als LFE-Beziehung mit dem empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität E_T formuliert werden kann ([6b], Tab. 5, S. 46, Nr. 37)).

⁺⁺) über ähnliche Beobachtungen bei Reaktionskonstanten s. S. 82 ff.

die Lösungsmittelsuszeptibilität der UV/Vis-Absorption erweist sich somit als vom Substituenten abhängig.

TIMPE und BECKER [55] untersuchten die Elektronenanregungs-Spektren von 1-Alkyl-s-triazol-4-N-acyliminen 28 in einer Reihe von Lösungsmitteln. Die Verschiebung der Absorptionswellenzahlen ist dabei den E_T -Werten proportional und die Lösungsmittelsuszeptibilität α von der Art des Substituenten R^1 abhängig. Die Auswahl von R^1 läßt zwar keine quantitativen Aussagen zu, bei geeigneten Substituenten sind jedoch, wie die Autoren meinen, Korrelationen zwischen α und Substituentenkonstanten auf jeden Fall zu erwarten.



Über die Verschiebung der solvatochromen Absorptionsbande der in dieser Arbeit untersuchten Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 unter dem Einfluß eines Substituenten X und in Abhängigkeit vom Lösungsmittel wurde bereits in Abschnitt 1.3.2. (S. 30 ff.) berichtet; die Diskussion der Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionskonstanten soll an dieser Stelle nachgeholt werden.

In Abbildung 9 (S. 82) sind die in sechs Lösungsmitteln bestimmten Absorptionskonstanten ρ_S mit ihren Standardabweichungen $s\rho_S$ (vgl. Tabelle 4, S. 58 f., Nr. 25 - 30) gegen die E_T -Werte aufgetragen. Die Darstellung läßt keinerlei systematischen Zusammenhang zwischen beiden Größen erkennen. Sieht man von Chloroform ab, so erweist sich die Substituentenszeptibilität des Substrates als wenig vom Lösungsmittel abhängig. Dabei ist auffallend, daß die protonischen Solventien n-Butanol und Methanol, für welche die Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zum Phenolat-Sauerstoff des Betains postuliert werden kann (S. 49 ff.), sich nicht anders verhalten als die dipolar aprotonischen Lösungsmittel; die Existenz von spezifischen Wechselwirkungen dieser Art zwischen Substrat und Solvens muß sich nicht notwendig in einem besonderen Verhalten der Absorptionskonstanten äußern (diese Beobachtung läßt sich, wie sogleich gezeigt werden soll, auch bei reaktionskinetischen LFE-Beziehungen machen). Es wäre jedoch interessant festzustellen, ob sich die Tendenz der Zunahme der Substituentenszeptibilität mit steigender Lösungsmittelpolarität in der Reihe der aliphatischen Alkohole über die hier vertretenen

Lösungsmittel n-Butanol und Methanol hinaus bestätigen läßt. Die definierte und gleichbleibende Orientierung zwischen Solvens- und Substratmolekül könnte in diesem Fall die Existenz einer Vier-Parameter-Gleichung (55), wie sie auf Seite 77 diskutiert wurde, wahrscheinlich machen.

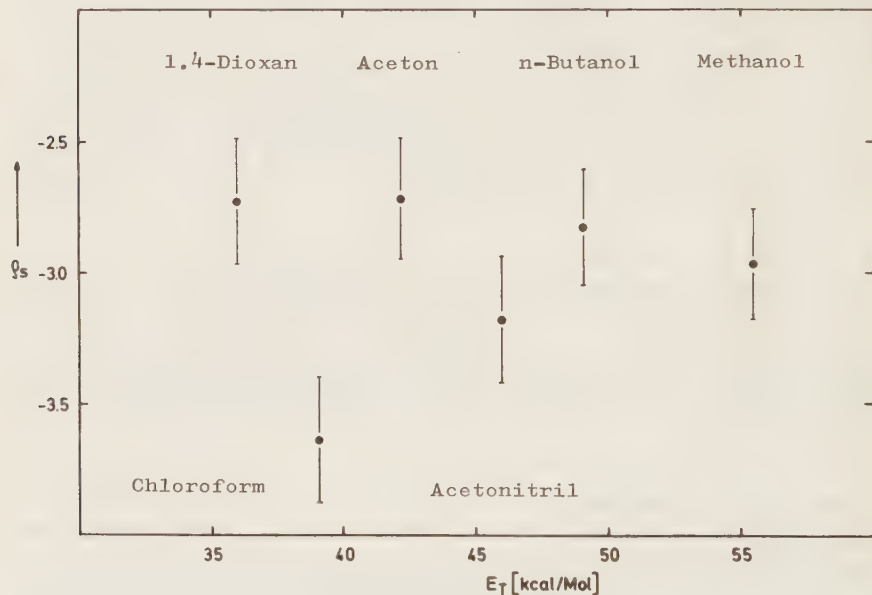
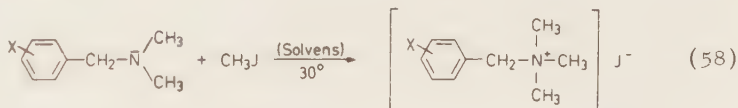


Abb. 9: Abhängigkeit der Absorptionskonstanten ρ_s der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 von dem empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität E_T ; die ρ_s -Werte sind mit ihren Standardabweichungen angegeben.

Die simultane Korrelation von Struktur- und Mediumparametern, die wegen des wenigen vorliegenden experimentellen Materials wie auch der größeren, bei UV/Vis-spektroskopischen Reaktionsserien vorherrschenden Abweichungen noch nicht sehr erfolgreich sein konnte, soll zum Schluß an einem Beispiel reaktionskinetischer Daten illustriert werden. Von MATSUI und TOKURA [56] wurde die MENSCHUTKIN-Reaktion (58) (S. 83) von N,N-Dimethylbenzylaminen mit Methyljodid in Abhängigkeit vom Substituenten X

und vom Lösungsmittel untersucht. Die mitgeteilten reaktionskinetischen Daten sind in den Abbildungen 10a) und 10b) (S. 84) mit der Lösungsmittelpolarität (Maßzahl: E_T -Werte) in Beziehung gesetzt: in 10a) ist der dekadische Logarithmus $\lg(k_2/1. \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{ h}^{-1})$ der Geschwindigkeitskonstanten für diese S_N2 -Reaktion des unsubstituierten N,N-Dimethylbenzylamins als Ordinate aufgetragen, in 10b) die aus drei para-substituierten Derivaten ($X = \text{p-OCH}_3$, p-Cl , p-NO_2 ; HAMMETTsche Substituentenkonstanten σ) ermittelten Reaktionskonstanten ρ_p^+).



In den Abbildungen sind besonders die Abweichungen von dem allgemeinen Verhalten (jeweils durch eine nach Augenschein eingezeichnete, gestrichelte Linie angedeutet) von Interesse. Während die Beschleunigung der Reaktion durch Steigerung der Lösungsmittelpolarität (Abbildung 10a)) qualitativ der Theorie von HUGHES und INGOLD über den Einfluß des Lösungsmittels auf nukleophile Substitutionsreaktionen entspricht [7b], zeigen die protonischen Lösungsmittel i-Propanol, Äthanol und Methanol deutlich kleinere Geschwindigkeitskonstanten. Dieser Befund läßt sich zwanglos als die Folge einer Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen dem Alkohol und dem Aminstickstoff deuten. Die spezifische Wechselwirkung zwischen Substrat und Solvens findet jedoch - ebenso wie bei den Absorptionskonstanten der Pyridinium-N-phenolat-betaïne $\underline{1}$ (vgl. S. 81) - bei den Reaktionskonstanten keinerlei Entsprechung: in den wasserstoffbrücken-bildenden Solventien zeigt das N,N-Dimethylbenzylamin eine durchaus normale Substituentensenszeptibilität. Diese ist hingegen in Chlor-, Brom- und Nitrobenzol (Nr. 7, 8 und 9 in Abbildung 10b)) stärker ausgeprägt, als nach ihren E_T -Werten zu erwarten wäre. Hierfür dürften Ladungsüberführungs-Wechselwirkungen zwischen Substrat und Solvens verantwortlich sein, deren Stärke vom Substituenten mitbestimmt wird und dadurch schließlich in der Größe der Reaktionskonstanten ρ ihren Ausdruck findet.

⁺) Die Reaktionskonstanten ρ_m der meta-substituierten Verbindungen sind etwas größer ($|\rho_m| > |\rho_p|$), zeigen jedoch insgesamt eine ganz ähnliche Abhängigkeit von E_T .

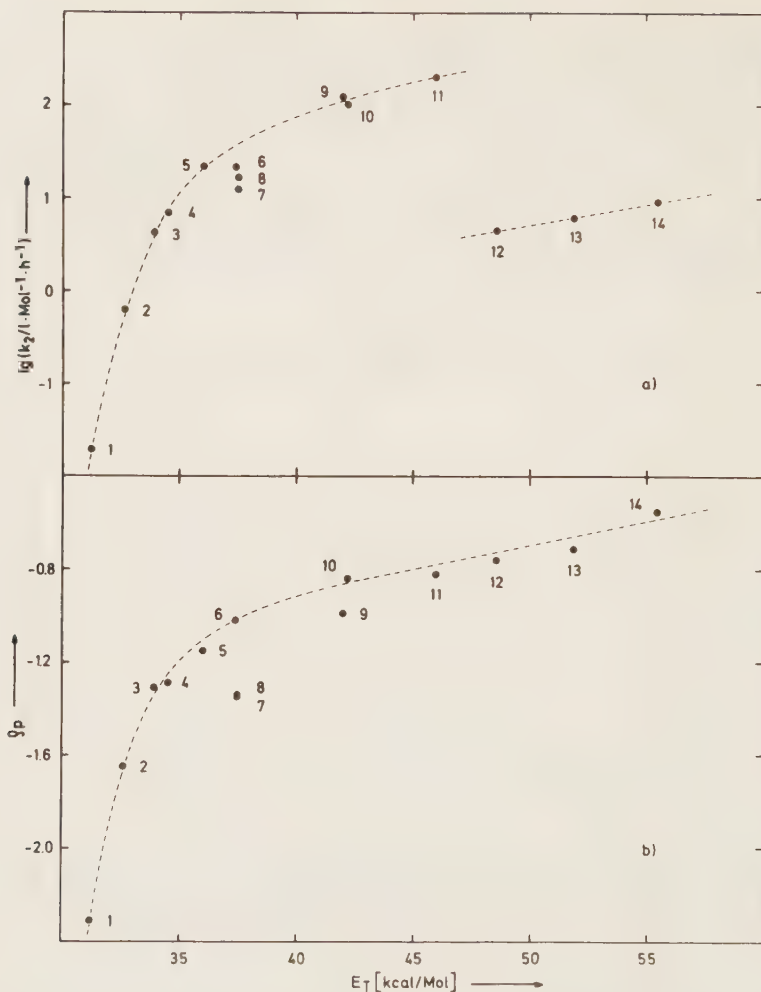


Abb. 10: Zur simultanen Korrelation von Struktur- und Mediumparametern am Beispiel der MENSCHUTKIN-Reaktion (58) von N,N-Dimethylbenzylamin mit Methyljodid in verschiedenen Lösungsmitteln bei 30 °; a) Logarithmus $\lg(k_2 / l.Mol^{-1}.h^{-1})$ des unsubstituierten Substrates, b) Reaktionskonstanten ρ_p für para-ständig substituierte Derivate in Abhängigkeit vom empirischen Parameter E_T der Lösungsmittelpolarität; es bedeuten: 1) Cyclohexan, 2) Schwefelkohlenstoff, 3) Toluol, 4) Benzol, 5) 1.4-Dioxan, 6) Tetrahydrofuran, 7) Chlorbenzol, 8) Brombenzol, 9) Nitrobenzol, 10) Aceton, 11) Acetonitril, 12) i-Propanol, 13) Äthanol, 14) Methanol.

Die Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit von Reaktionskonstanten kann, wie an diesem Beispiel dokumentiert werden sollte, durchaus Hinweise auf spezifische Wechselwirkungen innerhalb eines reagierenden Systems liefern. Es gilt dabei, wie oft auch bei anderen LFE-Beziehungen, daß gerade die Abweichungen von der Regel Träger dieser Informationen sind. Man darf jedoch bei der simultanen Berücksichtigung von Struktur- und Mediumeffekten in einer Mehrparameter-LFE-Beziehung nicht deren empirischen Charakter aus dem Auge verlieren. Solange die Methode sich jedoch durch ihre Ergebnisse als heuristisches Prinzip bewährt, ist sie legitimiert und sollte auch auf dem Gebiet der UV/Vis-spektroskopischen LFE-Beziehungen mit Erfolg anwendbar sein.

1.7. Zusammenfassung

1. Das Prinzip der Linearen Beziehungen zwischen Freien Enthalpien (LFE-Beziehungen) zur quantitativen Beschreibung von Struktur- und Mediumeffekten auf Gleichgewichts- oder Geschwindigkeitskonstanten organischer Reaktionen wurde auf das Absorptionsverhalten organischer Systeme im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Spektrums ausgedehnt. Danach sollte es möglich sein, unter bestimmten Voraussetzungen den Einfluß eines Substituenten auf die Lage einer UV/Vis-Absorptionsbande quantitativ mit Hilfe einer der HAMMETT-Gleichung analogen Zwei-Parameter-LFE-Beziehung zu beschreiben (Gleichung (17), S. 22). Mit dieser Gleichung wird eine "Absorptionskonstante" ρ_s definiert, welche - analog zur Reaktionskonstanten ρ der HAMMETT-Gleichung - als ein Maß für die Suszeptibilität angesehen werden kann, mit der sich der Substituenteneinfluß auf die Lage dieser Elektrenanregungsbande auswirkt.
2. Die Synthese einer großen Zahl substituierter Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 (S. 26) und die Untersuchung ihrer Elektronenspektren in verschiedenen Lösungsmitteln zeigte, daß die Lage der langwelligen Absorptionsbande in einer Weise systematisch vom Substituenten beeinflusst wird, die nach der o. a. Gleichung (17) quantitativ wiedergegeben werden kann (Tabelle 3, S. 35).
3. Die wenigen bisher bekannten Beispiele derartiger Beziehungen zwischen Strukturvariation und Lichtabsorption sind einmal wegen ihrer unterschiedlichen mathematischen Formulierung wie auch wegen der uneinheitlichen Sätze der verwendeten Strukturparameter nicht miteinander vergleichbar. Sie wurden unter Benutzung der z. Zt. zuverlässigsten Substituentenkonstanten sämtlich neu berechnet und durch ihre einheitliche Formulierung zum ersten Mal auf eine gemeinsame Basis gestellt (Tabelle 4, S. 56 ff.). Die Diskussion des spektroskopischen Verhaltens der verschiedenen Gruppen von absorbierenden Systemen erörterte Überschneidungen sowie Grenzen der Anwendbarkeit von UV/Vis-spektroskopischen LFE-Beziehungen. Die noch 1963 zum Teil gültige Feststellung über die Beschreibung von Substituentenein-

flüssen auf Elektronenanregungsspektren mit Hilfe von LFE-Beziehungen - "Correlations of ultraviolet and visible spectral data have not been particularly successful" ([5a] (1963), S. 195) - kann demnach heute nicht mehr aufrechterhalten werden.

4. Die Überprüfung des bereits bekannten UV/Vis-spektroskopischen Verhaltens des unsubstituierten Pyridinium-N-phenolat-betains 1 (X=H) (S. 26) in aliphatischen Alkoholen führte zur Formulierung einer LFE-Beziehung, mit der - unseres Wissens zum ersten Mal - der über eine Wasserstoffbrücken-Bindung vermittelte Einfluß eines Strukturparameters der Solvensmoleküle auf die Anregungsenergie eines π -Elektronensystems unmittelbar beschrieben werden kann; ein empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität läßt sich in diesem Falle auf ein definiertes Strukturmerkmal des Lösungsmittels zurückführen (S. 49 ff.).
5. Das Pyridinium-N-phenolat-betain 1 wurde als Substrat einer Alkylierungsreaktion eingesetzt und die Geschwindigkeit der Reaktion in Abhängigkeit vom Substituenten wie auch vom Lösungsmittel gemessen. Während sich der Einfluß der Strukturvariation sehr gut in Form einer HAMMETT-Gleichung quantitativ beschreiben läßt (Abbildung 6, S. 69), folgt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel keinen als LFE-Beziehung formulierbaren Gesetzmäßigkeiten (Abbildung 7, S. 72).
6. Durch die simultane Korrelation von Struktur- und Mediumparametern mit Anregungsenergien, Gleichgewichts- oder Geschwindigkeitskonstanten sollten Aussagen über die Lösungsmittelabhängigkeit von Absorptions- oder Reaktionskonstanten, über die bisher nichts bekannt ist, möglich sein. Die theoretische Diskussion dieses Problems führte zur Formulierung einer Vier-Parameter-LFE-Beziehung (Gleichung (55), S. 77), welche unter bestimmten Voraussetzungen die Abhängigkeit z. B. von Geschwindigkeitskonstanten sowohl von empirischen Struktur- als auch von empirischen Mediumparametern beschreiben sollte. Die Überprüfung dieses Konzepts an den wenigen, vor allem UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen ließ bisher nur erste, qualitative Ansätze erkennen. Zwar gilt nach wie vor, "daß die verschiedenen Faktoren, die die Größe von ρ bestimmen, zur Zeit

nicht vollständig übersehen und quantitativ erfaßt werden können" ([17], S. 294), dennoch kann, wie abschließend an einem reaktionskinetischen Beispiel illustriert wurde (S. 82 ff.), die simultane Korrelation von empirischen Struktur- und Mediumparametern in LFE-Beziehungen durchaus einige Aufschlüsse über Wechselwirkungen zwischen einem reagierenden oder absorbierenden Substrat und dem umgebenden Lösungsmittel liefern.

2. Experimenteller Teil

2.1. Präparativer Teil

2.1.1. Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte unter 300 ° wurden mit dem KOFLER-Mikroheiztisch RCH (Fa. REICHERT, Wien) bestimmt und sind korrigiert. Schmelzpunkte über 300 ° wurden im Glasrohr mit dem Aluminiumblock MEL-TEMP (Fa. LABORATORY DEVICES, Cambridge, Mass., USA) gemessen und sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden von Fr. C. STÖCKERT und Herrn R. PFEIFFER in der Zentralen Routine-Analytik der Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität, Marburg (Lahn), sowie vom Mikroanalytischen Laboratorium A. BERNHARDT, Elbach, ausgeführt. Die Tetrafluoroborate wurden unter Zusatz von Vanadumpentoxid verbrannt.

Die Ausbeuten der dargestellten Verbindungen wurden nicht optimiert. Die substituierten Verbindungen der Tabellen 5 (S. 90 f.) und 6 (S. 92 f.) sind in der Reihenfolge der Substituenten nach Tabelle 1 (S. 31) aufgeführt.

2.1.2. Synthese substituiertes Pyridinium-N-phenolat-betaïne 1

Die substituierten Benzaldehyde waren Handelsprodukte oder wurden nach bekannten Verfahren hergestellt:

- a) 4-Phenyl-benzaldehyd nach HEY [58] durch GATTERMANN-KOCH-Synthese aus Diphenyl und Kohlenmonoxid/Chlorwasserstoff mit Aluminiumchlorid/Kupfer(I)-chlorid in Benzol; Schmp.: 60 ° (Lit. [58]: 60 °);
- b) 3-Trifluormethyl- und 4-Trifluormethyl-benzaldehyd nach BURGER und HORNBAKER [59] durch ROSENMUND-Reduktion von 3- bzw. 4-Trifluormethyl-benzoylchlorid (PIERCE Chemical Company, Rockford, Ill., USA) mit Wasserstoff am Pd/BaSO₄ (5 %)-Kontakt in Xylol und Reinigung über die Bisulfit-Additionsprodukte (Semicarbazon des 4-Trifluormethyl-benzaldehyds vom Schmp. 190 - 192 °, Lit.[59]:
(Fortsetzung S. 94)

Tab. 5: Benzalacetophenone $\underline{2}$ und substituierte 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluorborate $\underline{3}$

Nr.	Substituent	Benzalacetophenone $\underline{2}$		substituierte 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluorborate $\underline{3}$		Analysen		
		gef.	Schmp. [Lit.]	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
1	p-OCH ₃	76°	76 - 77° [63]	251 - 253° (Zers.) (8)	C ₂₄ H ₉ O ₂]BF ₄ (426.2)	Ber. 67.63 Gef. 67.51	4.49 4.40	-
2	p-CH ₃	97°	96.5° [63]	261 - 265° (Zers.) (54)	C ₂₄ H ₉ O]BF ₄ (410.2)	Ber. 70.27 Gef. 70.27	4.67 4.57	-
3	p-CH(CH ₃) ₂	- ^a	225-227° ^{oa} (Zers.) [64]	230 - 240° (Zers.) (40)	C ₂₆ H ₂₃ O]BF ₄ (438.3)	Ber. 71.26 Gef. 71.38	5.29 5.17	-
4	m-CH ₃	65 - 70°	68 - 69° [63]	263 - 269° (Zers.) (49)	C ₂₄ H ₉ O]BF ₄ (410.2)	Ber. 70.27 Gef. 70.08	4.67 4.72	-
5	p-C ₆ H ₅	112-113°	109-110° [65]	280 - 287° (Zers.) (53)	C ₂₉ H ₂₁ O]BF ₄ (472.3)	Ber. 73.75 Gef. 73.67	4.48 4.31	-
6	p-F	87 - 88°	84 - 85° [63]	223 - 224° (Zers.) (48)	C ₂₃ H ₁₆ FO]BF ₄ (414.2)	Ber. 66.70 Gef. 66.60	3.89 3.74	-
7	m-OCH ₃	62 - 63°	64° [63]	238 - 241° (Zers.) (20)	C ₂₄ H ₉ O ₂]BF ₄ (426.2)	Ber. 67.63 Gef. 67.73	4.49 4.43	-
8	p-Cl	115-116°	112-113° [63]	266 - 273° (Zers.) (47)	C ₂₃ H ₁₆ ClO]BF ₄ (430.6)	Ber. 64.15 Gef. 64.01	3.75 3.78	-
9	p-Br	125-127°	127-127° [63]	279 - 280° (Zers.) (32)	C ₂₃ H ₁₆ BrO]BF ₄ (475.1)	Ber. 58.15 Gef. 58.11	3.38 3.23	-

10	m-F	85°	87 - 89° [66]	212 - 215° (Zers.) (49)	C ₂₃ H ₁₆ FO]BF ₄ (414.2)	Ber. 66.70 3.89 Gef. 66.83 4.04	-
11	m-Cl	75 - 76°	73 - 74° [63]	215 - 219° (Zers.) (37)	C ₂₃ H ₁₆ ClO]BF ₄ (430.6)	Ber. 64.15 3.75 Gef. 64.39 3.76	-
12	m-Br	85 - 86°	83 - 85° [63]	225 - 229° (Zers.) (40)	C ₂₃ H ₁₆ BrO]BF ₄ (475.1)	Ber. 58.15 3.39 Gef. 58.09 3.44	-
13	m-CF ₃	109-110° b)	106-108° [67]	223 - 226° (Zers.) (34)	C ₂₄ H ₁₆ F ₃ O]BF ₄ (464.2)	Ber. 62.10 3.47 Gef. 62.31 3.35	-
14	p-CF ₃	126-127° c)	-	248 - 252° (Zers.) (46)	C ₂₄ H ₁₆ F ₃ O]BF ₄ (464.2)	Ber. 62.10 3.47 Gef. 62.02 3.43	-
15	p-CN	152-154°	151-152° [63]	269 - 273° (Zers.) (23)	C ₂₄ H ₁₆ NO]BF ₄ (421.2)	Ber. 68.44 3.83 3.33 Gef. 68.14 4.01 3.36	1 1
16	m-NO ₂	145°	148° [68]	279 - 280° (Zers.) (15)	C ₂₃ H ₁₆ NO ₂]BF ₄ (441.2)	Ber. 62.61 3.66 3.17 Gef. 62.80 3.66 3.28	1
17	p-NO ₂	164°	164° [68]	272 - 276° (Zers.) (35)	C ₂₃ H ₁₆ NO ₂]BF ₄ (441.2)	Ber. 62.61 3.66 3.12 Gef. 62.41 3.49 3.33	1
18	m-J	87°	90° 68	229 - 232° (Zers.) (35)	C ₂₃ H ₁₆ JO]BF ₄ (522.1)	Ber. 52.91 3.09 - Gef. 53.10 3.07 -	-

a) Siedepunkt bei 15 Torr; das als zähflüssiges Öl anfallende 4-Isopropyl-benzalacetophenon wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet;

b) C₁₆H₁₁F₃O (276.3) Ber. C 69.56 H 4.01 c) C₁₆H₁₁F₃O (276.3) Ber. C 69.56 H 4.01
Gef. C 69.61 H 4.05 Gef. C 69.63 H 4.04

Tab. 6: Pyridinium-N-phenol-perchlorate $\underline{\underline{5}}$ und Pyridinium-N-phenolat-betaine $\underline{\underline{1}}$

Nr.	Substituent	Pyridinium-N-phenol-perchlorate $\underline{\underline{5}}$		Pyridinium-N-phenolat-betaine $\underline{\underline{1}}$		
		Schmp.	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H N	Schmp.	
1	p-OCH ₃	-			255 - 270°	
2	p-CH ₃	-			248 - 255°	
3	p-CH(CH ₃) ₂	-			184 - 190°	
4	m-CH ₃	-			218 - 249°	
5	p-C ₆ H ₅	330 - 337°	C ₄₇ H ₃₄ NO ₇ ClO ₄ (728.3)	Ber. 77.52 4.71 1.92 Gef. 77.61 4.76 2.09	265 - 283°	
6	p-F	-			270 - 278° (Zers.)	
7	m-OCH ₃	139 - 147°	C ₄₂ H ₃₂ NO ₇ ClO ₄ (682.2)	Ber. 73.95 4.73 2.05 Gef. 73.53 4.69 2.07	195 - 197°	
8	p-Cl	214 - 229°	C ₄₁ H ₂₉ ClNO ₇ ClO ₄ (686.6)	Ber. 71.73 4.26 2.04 Gef. 71.74 4.19 2.18	325 - 330° (Zers.)	
9	p-Br	-			ca. 400-460° (Zers.)	
10	m-F	269 - 270°	C ₄₁ H ₂₉ FNO ₇ ClO ₄ (670.1)	Ber. 73.49 4.36 2.09 Gef. 73.29 4.26 2.11	280 - 281° (Zers.)	
11	m-Cl	155 - 157°	C ₄₁ H ₂₉ ClNO ₇ ClO ₄ (686.6)	Ber. 71.73 4.26 2.04 Gef. 71.57 4.40 2.17	247 - 256°	
12	m-Br	169 - 172°	C ₄₁ H ₂₉ BrNO ₇ ClO ₄ (731.1)	Ber. 67.36 4.00 1.92 Gef. 67.20 3.89 1.96	252 - 258° (Zers.)	

13	m-CF ₃	182 - 184°	C ₄ H ₂ 9F ₃ NO]ClO ₄ (720.2)	Ber. 70.05 4.06 1.94 Gef. 69.95 3.98 2.12	214 - 233°
14	p-CF ₃	-			265 - 300° (Zers.)
15	p-CN	-			278 - 285°
16	m-NO ₂	-			235 - 240°
17	p-NO ₂	216 - 219°	C ₄ H ₂ 9N ₂ O ₃]ClO ₄ (697.2)	Ber. 70.64 4.19 4.02 Gef. 70.35 4.14 4.03	245 - 270° (Zers.)
18	m-J ^{a)}	-			186 - 197° (Zers.)

a) Das m-jod-substituierte Pyridinium-N-phenolat-betain 1 (X = m-J) ist auch durch wiederholte Heißeextraktion nicht genügend rein zu erhalten, wie die UV/Vis-Spektren zeigen; die langweilige solvatochrome Absorptionsbande ist stark asymmetrisch oder zeigt Schultern und Nebenmaxima. Aus diesem Grund wurde das Betain 1 (X = m-J) bei den UV/Vis-spektroskopischen und reaktionskinetischen Untersuchungen nicht berücksichtigt.

193.5 - 194.5°); die Aldehyde sind autoxidabel und wurden daher sofort zu den entsprechenden Benzalacetophenonen weiterverarbeitet;

- c) 4-Cyano-benzaldehyd nach LIEBERMANN und CONNOR [60] sowie NISHIMURA [61] durch Oxidation von p-Tolunitril mit Chromsäureanhydrid in Acetanhydrid und Verseifung des Diacetats; farblose Kristalle vom Schmp. 98 - 100° (Lit. [62]: 95 - 96°).

Die in 3- oder 4-Stellung substituierten Benzalacetophenone (Chalkone) 2 wurden durch Aldolkondensation aus den entsprechend substituierten Benzaldehyden und frisch destilliertem Acetophenon in Methanol oder Äthanol mit 10proz. wäßriger Natronlauge als Base oder nach ähnlichen Vorschriften der Literatur hergestellt (vgl. Tabelle 5) und aus Äthanol umkristallisiert.

Die Synthese der substituierten 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborate 3 erfolgte nach DIMROTH, REICHARDT und VOGEL [20]; die Ansätze waren im allgemeinen 0.04- bis 0.1-molar (bezogen auf das Benzalacetophenon). Schmelzpunkte, Ausbeuten und Elementaranalysen sind in Tabelle 5 (S. 90 f.) zusammengefaßt.

Die Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 wurden aus den Pyrylium-tetrafluoroboraten 3 durch Kondensation mit 4-Amino-2,6-diphenylphenol 4 in Äthanol mit Natriumacetat, kurzes Kochen mit Natrium-methylat in Methanol, Ausfällen in 10proz. wäßriger Natronlauge und mehrfache Heißextraktion mit Methanol/Wasser (1 : 3) gewonnen [6a]. Sie wurden bei 80°/0.5 Torr über di-Phosphorpentoxid getrocknet. Die Pyridinium-N-phenol-perchlorate 5 wurden aus den Betainen 1 durch Zugabe von wäßriger Perchlorsäure zu einer Lösung von 1 in Methanol, kurzes Aufkochen und langsames Abkühlen erhalten; einige der Perchlorate 5 konnten weder auf diese Weise noch aus Methanol/Wasser-Gemischen kristallin erhalten werden: sie schieden sich als zähe, sirupähnliche Stoffe aus der Emulsion ab, die sich schon wenige Grade unterhalb des Siedepunktes der Lösung bildete. Schmelzpunkte und Elementaranalysen der kristallisierten Pyridinium-N-phenol-perchlorate 5 sowie Schmelzbereiche der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 sind in Tabelle 6 (S. 92 f.) wiedergegeben.

2.2. UV/Vis-spektroskopische und reaktionskinetische Untersuchungen

2.2.1. Geräte, vorbereitende Versuche, Methodik

Die UV/Vis-Spektren wurden mit den selbstregistrierenden Spektralphotometern DK-2, DK-2A und Acta III (alle von der Fa. BECKMAN Instruments, Fullerton, Ca., USA) aufgenommen (Raumtemperatur; Konzentration ca. 10^{-5} bis 10^{-3} Mol/l; Schichtdicke 1 cm). Die Absorptionswellenlänge $\lambda_{\max}$ der solvatochromen Absorptionsbande der Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 wurde in den meisten Fällen aus zwei oder mehr Messungen ermittelt; sie sind auf 1-2 nm genau. Auf die Angabe molarer dekadischer Extinktionskoeffizienten ϵ der substituierten Betaine 1 wurde verzichtet; sie unterscheiden sich nicht wesentlich von denen, die bei der unsubstituierten Verbindung 1(X=H) gefunden wurden [6a].

Einwaagen unter 5 mg wurden mit der Mikrowaage M 5 (Fa. METTLER, Zürich) vorgenommen.

Als Thermostat für die reaktionskinetischen Untersuchungen wurde das Gerät FK (Fa. Gebr. HAAKE, Berlin) mit Wasser als Thermostatflüssigkeit verwendet.

Sämtliche numerischen Rechnungen dieser Arbeit (Berechnung UV/Vis-spektroskopischer LFE-Beziehungen, Auswertung der reaktionskinetischen Messungen) wurden auf dem elektronischen Digitalrechner TR 4 (Fa. TELEFUNKEN) der Rechenzentrale der Philipps-Universität Marburg (Leiter: Prof. Dr. H. NIEMEYER) mit entsprechenden FORTRAN-Programmen durchgeführt.

Als Lösungsmittel für die UV/Vis-spektroskopischen und reaktionskinetischen Messungen wurden nach Möglichkeit p. a. -Handelspräparate verwendet. Sie wurden nach Literaturvorschriften [69, 70] weiter gereinigt und getrocknet und die Reinheit durch Messung des Brechungsindex n_D^{20} und Vergleich mit Literaturdaten [69, 70, 71] kontrolliert. Alle Lösungsmittel (mit Ausnahme von Aceton und Essigsäureäthylester) wurden unmittelbar vor der Messung über eine Säule aus basischem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe Super I, Fa. WOELM, Eschwege) filtriert.

Das für die reaktionskinetischen Messungen verwendete Methyljodid wurde nach der Vorschrift von COWLEY und PARTINGTON [72] gereinigt, unter Stickstoff fraktioniert destilliert und unter Stickstoff im Dunkeln und in der Kälte aufbewahrt.

Die Methylierungsreaktion (41) (S. 67) wurde präparativ mit 0.588 g (1.00 mMol) des Pyridinium-N-phenolat-betains 1 ($X = H$) (als Dihydrat) und 0.142 g (1.00 mMol) frisch destilliertem Methyljodid in Aceton durchgeführt. Die zunächst tiefgefärbte Lösung hatte nach dem Stehenlassen bei Raumtemperatur nach 24 Stdn. eine gelb-braune Farbe angenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und anderer flüchtiger Bestandteile am Rotationsverdampfer und Trocknen des Rückstandes bei $80^{\circ}/1$ Torr blieben 0.680 g (98 %) orangefarbenes 2.4.6-Triphenyl-N-[3.5-diphenyl-4-methoxyphenyl]-pyridinium-jodid 6 zurück. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol (sehr langsame Kristallisation) erhielt man orangefarbene Kristalle vom Schmp. $275 - 280^{\circ}$ (Zers.).

$C_{42}H_{32}NOJ$	(693.4)	Ber.	C 72.73	H 4.65	N 2.02
		Gef.	C 72.00	H 4.70	N 2.06

UV/Vis-Spektrum (CH_3OH): $\lambda_{max} (\log \epsilon) = 308 \text{ nm} (4.76)$.

Die Messung der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten erfolgte spektralphotometrisch mit dem Gerät Acta III (Fa. BECKMAN Instruments, Fullerton, Ca., USA) in Doppelkammer-Quarzküvetten (Schichtdicke $2 \times 0.4375 \text{ cm}$; Fa. HELLMÄ, Müllheim/Baden; Betainlösung mit Reagenslösung gegen reines Lösungsmittel als Vergleich) durch Verfolgung der Extinktionsabnahme der langwelligen, solvatochromen Absorptionsbande des Betains 1. Die Lösungen des Farbstoffes und des Reagens (Methyljodid) im jeweiligen Lösungsmittel wurden zunächst im Thermostaten auf die Reaktionstemperatur (25°) vorgewärmt, danach definierte Volumina (je 1 ml) dieser Lösungen in die Küvettenkammern pipettiert und anschließend in den thermostatisierten Küvettenträger eingesetzt. Durch Mischen der beiden in den Kammern der Küvette befindlichen Lösungen wurde die Reaktion in Gang gesetzt. Nach einer Anfangsphase von ca. 2-5 Min., innerhalb derer die Lösung blasenfrei geworden und die eventuell aufgetretene Mischungswärme abgeführt worden war (erkennbar an dem geraden Verlauf der $\ln E, t$ -Kurve) wurde $t_{\text{Anfang}} = 0 \text{ s}$ gesetzt und die

Reaktion von diesem Zeitpunkt an über mindestens zwei Halbwertszeiten zur rechnerischen Auswertung beobachtet. Die Temperatur in der Küvette betrug 25° und war innerhalb $\pm 0.05^{\circ}$ konstant. Die Zeitskala der Reaktion wurde durch Gerätekonstanten definiert und mit einer Stoppuhr kontrolliert.

Zur Auswertung wurden die vom Schreiber registrierten Extinktionen im Bereich von etwa 1.0 bis etwa 0.1 in mindestens 30 (meistens 39) äquidistante Werte digitalisiert, diese durch Berücksichtigung der Extinktion nach Reaktionsende (nach ca. 10 Halbwertszeiten) korrigiert und aus diesen Werten gemäß Gleichung (45) (S. 67) nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate die experimentelle Geschwindigkeitskonstante k_{exp} berechnet.

2.2.2. Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchungen

Zur Messung der Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion (41) (S. 67) wurde die experimentelle Geschwindigkeitskonstante k_{exp} bei mindestens zwei verschiedenen Reagenskonzentrationen $[R]_0$ ermittelt und daraus (zusammen mit dem Wert $k_{\text{exp}} = 0.0 \text{ s}^{-1}$ für $[R]_0 = 0.0 \text{ Mol/l}$) entsprechend Gleichung (44) (S. 67) nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate die wahre Geschwindigkeitskonstante k_2 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 (S. 98) zusammengefaßt.

Zur Untersuchung der Substituentenabhängigkeit der Reaktion (41) (S. 67) wurden die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} für die substituierten Betaine $\underline{1}$ in den jeweiligen Lösungsmitteln einmal bestimmt. Zur Überprüfung der Konstanz der äußeren Bedingungen - vor allem der für alle Betaine gleichen Reagenskonzentration $[R]_0$ während einer Meßreihe - wurde das zu Beginn der Messungen eingesetzte Betain $\underline{1}$ am Schluß noch einmal der Reaktion unterworfen; innerhalb der Meßfehlergrenzen waren die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} beider Messungen gleich. Die aus k_{exp} und $[R]_0$ errechneten wahren Geschwindigkeitskonstanten k_2 wurden durch diejenigen für die unsubstituierte Verbindung $\underline{1}$ ($X = H$) (aus der Messung der Lösungsmittelabhängigkeit, vgl. Tabelle 7, S. 98) in dem jeweiligen Lösungsmittel dividiert und der Quotient logarithmiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 (S. 99) wiedergegeben.

Tab. 7: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Methylierungsreaktion (41) des unsubstituierten Pyridinium-N-phenolat-betains $\overset{1}{=}$ (X = H) mit Methyljodid vom Lösungsmittel; 25 °.

Lösungsmittel (E_T^a) [kcal/Mol]	$[R]_0^b$ [Mol/l]	k_{exp}^c [s ⁻¹]	k_2^d ($s_{k_2}^e$) [l·Mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	$4 + \lg (k_2 \cdot$ Mol·s·l ⁻¹)
1,4-Dioxan (36.0)	0.266 0.632	0.255·10 ⁻² 0.654	0.104·10 ⁻¹ (0.004·10 ⁻¹)	2.017
Tetrahydrofuran (37.4)	0.114 0.231 0.239 0.576	0.107·10 ⁻¹ 0.211 0.220 0.533	0.926·10 ⁻¹ (0.004·10 ⁻¹)	2.967
Chlorbenzol (37.5)	0.150 0.398 0.522	0.179·10 ⁻² 0.487 0.611	0.118·10 ⁻¹ (0.003·10 ⁻¹)	2.072
Essigsäureäthyl- ester (38.1)	0.156 0.156 0.266 0.266 0.497 0.497	0.131·10 ⁻¹ 0.135 0.197 0.211 0.407 0.402	0.807·10 ⁻¹ (0.021·10 ⁻¹)	2.907
Chloroform (39.1)	0.099 0.241 0.505	0.052·10 ⁻² 0.133 0.264	0.524·10 ⁻² (0.012·10 ⁻²)	1.719
Methylenchlorid (41.1)	0.126 0.188	0.091·10 ⁻² 0.151	0.791·10 ⁻² (0.059·10 ⁻²)	1.898
Aceton (42.2)	0.120 0.120 0.239 0.239 0.334 0.334 0.610 0.610	0.169·10 ⁻¹ 0.160 0.324 0.317 0.457 0.462 0.886 0.855	0.114 (0.002)	3.158
Acetonitril (46.0)	0.268 0.384 0.384 0.629	0.072·10 ⁻¹ 0.108 0.105 0.169	0.271·10 ⁻¹ (0.006·10 ⁻¹)	2.433
n-Butanol ^{f)} (50.2)	0.446 0.692	0.077·10 ⁻³ 0.116	0.168·10 ⁻³ (0.003·10 ⁻³)	0.225
Methanol ^{f)}	0.334 0.520	0.356·10 ⁻⁴ 0.691	0.130·10 ⁻³ (0.019·10 ⁻³)	0.114

(Anmerkungen s. folgende Seite)

Anmerkungen zu Tabelle 7:

- a) empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität [6];
- b) Anfangskonzentration des im Überschuß eingesetzten Methyljodids;
- c) experimentelle Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (41) pseudoerster Ordnung (vgl. Gleichung (43) (S. 67)); aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Zehnerpotenz jeweils nur für den ersten Wert eines Lösungsmittels angegeben;
- d) wahre Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (41) zweiter Ordnung;
- e) Standardabweichung von k_2 ;
- f) in diesen Lösungsmitteln beobachtet man eine Reaktionsbeschleunigung (vgl. Fußnote auf S. 72); k_{exp} wurde daher graphisch aus der Steigung der gekrümmten Kurve $\ln E = f(t)$ zu Anfang der Reaktion ($t_{\text{Anfang}} = 0 \text{ s}$ beim Mischen der Reaktionspartner in der Küvette) ermittelt.

Tab. 8: Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Methylierungsreaktion (41) der substituierten Pyridinium-N-phenolat-betaine 1 mit Methyljodid vom Substituenten X; 25 °.

Nr.	Substituent	σ a)	Chloroform		Acetonitril	
			$k_2 \cdot 10^2$ [l/(Mol.s)]	$\lg(\frac{k_2}{k_{2,0}})$	$k_2 \cdot 10$ [l/(Mol.s)]	$\lg(\frac{k_2}{k_{2,0}})$
1	H	0.000	0.524	0.000	0.271	0.0000
2	p-OCH ₃	-0.268	0.675	0.110	0.313	0.0626
3	p-CH ₃	-0.170	0.578	0.043	0.290	0.0294
4	p-CH(CH ₃) ₂	-0.151	0.577	0.042	0.281	0.0157
5	m-CH ₃	-0.069	0.578	0.043	0.276	0.0079
6	p-C ₆ H ₅	-0.01	0.519	-0.004	0.278	0.0109
7	p-F	0.062	0.521	-0.002	0.297	0.0395
8	m-OCH ₃	0.115	0.483	-0.035	0.281	0.0157
9	p-Cl	0.227	0.428	-0.088	0.258	-0.0214
10	p-Br	0.232	0.417	-0.099	0.258	-0.0214
11	m-F	0.337	0.388	-0.131	0.246	-0.0420
12	m-Cl	0.373	0.382	-0.137	0.240	-0.0528
13	m-Br	0.391	0.386	-0.133	0.257	-0.0230
14	m-CF ₃	0.43	0.347	-0.179	0.234	-0.0638
15	p-CF ₃	0.54	0.332	-0.198	0.232	-0.0675
16	p-CN	0.660	0.268	-0.291	0.208	-0.1141
17	m-NO ₂	0.710	0.278	-0.275	0.223	-0.0854
18	p-NO ₂	0.778	0.253	-0.316	0.216	-0.0985

a) HAMMETTsche Substituentenkonstante, vgl. Tabelle 8, S. 100.

3. Anhang

Tab. 9: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Substituentenkonstanten

Nr.	Substituent	$\sigma_m^a)$	$\sigma_p^a)$	$\sigma_p^{+b)}$	$\sigma_p^{-c)}$	$\sigma^{*d)}$
1	-H	0.000	0.000	0.000	0.000	0.490
2	-CH ₃	-0.069	-0.170	-0.311	-	0.000
3	-CH ₂ -CH ₃	-0.07	-0.151	-0.295	-	-0.100
4	-(CH ₂) ₂ -CH ₃	-	-	-	-	-0.115
5	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-	-	-	-	-0.130
6	-(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₅	-	-	-	-	0.080
7	-CH ₂ -CH ₂ OH	-	-	-	-	0.20 e)
8	-CH ₂ -CH ₂ Cl	-	-	-	-	0.385
9	-CH ₂ CN	0.16 f)	0.18 f)	-	-	1.300
10	-CH ₂ CF ₃	-	-	-	-	0.92
11	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-	-	-	-	0.71 g)
12	-CH ₂ C ₆ H ₅	-0.08 f)	-0.09 f)	-	-	0.215
13	-CH ₂ OH	-	-	-	-	0.555
14	-CH ₂ OCH ₃	-	-	-	-	0.520
15	-CH ₂ OC ₆ H ₅	-	-	-	-	0.850
16	-CH ₂ OCOCH ₃	-	-	-	-	0.86 g)
17	-CH ₂ Cl	0.11 f)	0.12 f)	-0.01	-	1.050
18	-CH ₂ Br	0.12 f)	0.14 f)	-	-	1.000
19	-CH ₂ HgCH ₂ C ₆ H ₅	-	-	-1.14 h)	-	-
20	-CH(CH ₃) ₂	-	-0.151	-0.280	-	-0.190
21	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-	-	-	-	-0.210
22	-CH(C ₂ H ₅) ₂	-	-	-	-	-0.225
23	-CHCl ₂	-	-	-	-	1.940
24	-C(CH ₃) ₃	-0.10	-0.197	-0.256	-	-0.300
25	-CH=CH-CF ₃	-	0.23 i)	-	-	-
26	-CN	0.56	0.660	0.659	1.000	-
27	-CF ₃	0.43	0.54	0.612	-	-
28	-cyclo-C ₅ H ₉	-	-	-	-	0.20
29	-cyclo-C ₆ H ₁₁	-	-	-	-	0.15
30	-C ₆ H ₅	0.06	-0.01	-0.179	-	-
31	-CHO	-	0.42 j)	-	1.126	-
32	-COCH ₃	0.376	0.502	-	0.874	-
33	-COC ₆ H ₅	0.34 f)	0.42 f)	-	-	-
34	-COOH	0.37	0.45	0.421	0.728	-
35	-COOCH ₃	0.36 f)	0.43 f)	0.489	0.636	-
36	-COOC ₂ H ₅	0.37	0.45	0.482	0.678	-
37	-COO-	-0.1	0.0	-0.23	-	-
38	-NH ₂	-0.16	-0.66	-	-	-
39	-NHCH ₃	-	-0.84	-	-	-
40	-NHCOCH ₃	0.21	0.00	-0.58 k)	-	-
41	-NHCOCF ₃	0.30 f)	0.12 f)	-	-	-
42	-NHCOC ₆ H ₅	0.02 f)	-0.19 f)	-	-	-

Nr.	Substituent	$\sigma_m^a)$	$\sigma_p^a)$	$\sigma_p^{+b)}$	$\sigma_p^{-c)}$	$\sigma^{*d)}$
43	-NHSO ₂ CH ₃	0.20 f)	0.03 f)	-	-	-
44	-NHSO ₂ C ₆ H ₅	0.16 f)	0.01 f)	-	-	-
45	-NH(CH ₃) ₂	-0.20 f)	-0.83	-	-	-
46	-N(CH ₃) ₃ ⁺	0.88	0.82	0.408	-	-
47	-N=N-C ₆ H ₅	0.29 f)	0.33 f)	-	-	-
48	-NO ₂	0.710	0.778	0.790	1.270	-
49	-OH	0.121	-0.37	-0.92	-	-
50	-OCH ₃	0.115	-0.268	-0.778	-	-
51	-OC ₂ H ₅	0.1	-0.24	-	-	-
52	-OCF ₃	0.37 f)	0.35 f)	-	-	-
53	-OC ₆ H ₅	0.252	-0.320	-0.5	-	-
54	-OCOCH ₃	0.39	0.31	-	-	-
55	-SCH ₃	0.15	0.00	-0.604	-	-
56	-SCN	-	0.52	-	-	-
57	-SCF ₃	0.37 f)	0.42 f)	-	-	-
58	-SOCF ₃	0.63 f)	0.69 f)	-	-	-
59	-SO ₂ CH ₃	0.56 1)	0.68 1)	-	1.049	-
60	-SO ₂ CF ₃	0.80 f)	0.91 f)	-	-	-
61	-SF ₅	0.59 f)	0.67 f)	-	-	-
62	-F	0.337	0.062	-0.073	-	-
63	-Cl	0.373	0.227	0.114	-	-
64	-Br	0.391	0.232	0.150	-	-
65	-J	0.352	0.18	0.135	-	-

- a) sofern nicht anders angegeben, stammen die σ_m - und σ_p -Werte von D. H. McDaniel und H. C. Brown [10];
b) elektrophile Substituentenkonstanten von H. C. Brown [12];
c) "nukleophile" Substituentenkonstanten nach H. H. Jaffé [9] (dort als σ^* bezeichnet; vgl. auch [13] und [3b] (1973), S. 353);
d) polare Substituentenkonstanten von R. W. Taft Jr. [14];
e) nach [41];
f) O. Exner [11];
g) nach [40];
h) W. Hanstein und T. G. Traylor, Tetrahedron Lett. 1967, 4451;
i) nach [45];
j) M. Charton, J. Org. Chem. 30, 552 (1965);
k) T. G. Traylor und J. C. Ware, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2304 (1967);
l) H. Zollinger und C. Wittwer, Helv. Chim. Acta 32, 347 (1955).

4. Literaturverzeichnis

- 1) Verlag Chemie über [3b] (1973); zit. aus Angew. Chem. 85, A-309 (1973).
- 2) Nomenklatur nach D. Lloyd und D. R. Marshall, Angew. Chem. 84, 447 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 404 (1972).
- 3) a) L. P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc. 59, 96 (1937);
b) ders., Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1940; 2. Aufl. New York 1970; Physikalische Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 4) N. B. Chapman und J. Shorter (Hrsg.), Advances in Linear Free Energy Relationships, Plenum Press, London 1972.
- 5) a) P. R. Wells, Chem. Rev. 63, 171 (1963); ders., Linear Free Energy Relationships, Academic Press, London, New York 1968;
b) V. A. Palm, Grundlagen der quantitativen Theorie organischer Reaktionen, Akademie-Verlag, Berlin 1971;
c) zur Einführung: J. Shorter, Chem. Brit. 5, 269 (1969).
- 6) a) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963);
b) C. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 1 (1968);
c) K. Dimroth und C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 727, 93 (1969);
d) C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 752, 64 (1972).
- 7) a) C. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 29 (1965);
b) C. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 8) T. Fontane, Effi Briest, Manesse Verlag, Zürich o. J..
- 9) H. H. Jaffé, Chem. Rev. 53, 191 (1953).
- 10) D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. Org. Chem. 23, 420 (1958).
- 11) a) O. Exner, Collect. Czech. Chem. Commun. 31, 65 (1966);
b) O. Exner und J. Lakomý, Collect. Czech. Chem. Commun. 35, 1371 (1970).
- 12) a) H. C. Brown und Y. Okamoto, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4979 (1958);
b) L. M. Stock und H. C. Brown, Advan. Phys. Org. Chem. 1, 35 (1963).

- 13) A. I. Biggs und R. A. Robinson, J. Chem. Soc. 1961, 388.
- 14) R. W. Taft Jr., Steric Effects in Organic Chemistry (Hrsg.: M. S. Newman), Wiley, New York 1956, Kap. 13.
- 15) A. Allerhand und P. von R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 85, 371 (1963); 86, 5709 (1964).
- 16) a) E. M. Kosower, D. Hoffmann und K. Wallenfels, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2755 (1962);
b) E. M. Kosower, Progr. Phys. Org. Chem. 3, 82 (1965); ders., An Introduction to Physical Organic Chemistry, Wiley, New York 1968, S. 55.
- 17) K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- 18) C. Reichardt und W. Grahn, Chem. Ber. 103, 1072 (1970).
- 19) C. Reichardt, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1962; vgl. [6a].
- 20) K. Dimroth, C. Reichardt und K. Vogel, Org. Syn. 49, 121 (1969).
- 21) H. B. Hill, C. A. Soch und G. Oenslager, Amer. Chem. J. 24, 1 (1900); C. 1900 II, 560.
- 22) UV/Vis-Spektren des Betains 1 (X=H) in verschiedenen Lösungsmitteln sowie des Pyridinium-N-phenol-perchlorates 5 (X=H) sind im UV-Atlas organischer Verbindungen, hrsg. von der Dokumentation der Molekülspektroskopie, Gemeinschaftsverlag Chemie, Weinheim, und Butterworths, London 1966, Vol. IV, Spektren-Nr. G 12/1 bis G 12/4, veröffentlicht.
- 23) A. Schweig, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1964; A. Schweig, K. Dimroth und H. Kuhn in Optische Anregung organischer Systeme (Hrsg.: W. Foerst), 2. Internationales Farbensymposium, April 1964 in Schloß Elmau, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 101, 765.
- 24) A. Schweig und C. Reichardt, Z. Naturforsch. 21a, 1373 (1966).
- 25) W. Liptay, H.-J. Schlosser, B. Dumbacher und S. Hünig, Z. Naturforsch. 23a, 1613 (1968).
- 26) W. Liptay, Angew. Chem. 81, 195 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 177 (1969); ders. in 20 Jahre Fonds der chem. Ind., Beitr. Wiss. Veranst. 1970, 65.
- 27) D. L. Ross und E. Reissner, J. Org. Chem. 31, 2571 (1966).
- 28) P. R. Hammond, J. Chem. Soc. 1964, 471; vgl. [37], Kap. 3.
- 29) W. A. Sheppard und C. M. Sharts, Organic Fluorine Chemistry, W. A. Benjamin, New York 1969, S. 35, 431.

- 30) C. Reichardt und K. Halbritter, Chem. Ber. 104, 822 (1971).
- 31) C. C. Barker, M. H. Bride, G. Hallas und A. Stamp, J. Chem. Soc. 1961, 1285.
- 32) H. Kuhn, Angew. Chem. 71, 93 (1959); ders., Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] 16, 169 (1958); 17, 404 (1959); ders., Die Methode des Elektronengases, Vorträge am Internat. Ferienkurs über die Theorie der π -Elektronensysteme, Konstanz, September 1963.
- 33) G. E. Ficken, Cyanine Dyes, in: The Chemistry of Synthetic Dyes (Hrsg.: K. Venkataraman), Vol. IV, Academic Press, New York, London 1971.
- 34) a) L. G. S. Brooker, Sensitizing and Desensitizing Dyes, in: The Theory of the Photographic Process (Hrsg.: C. E. K. Mees und T. H. James), 3. Aufl., The McMillan Company, New York, London 1966, S. 198;
b) L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. Van Lare, G. Van Zandt, F. L. White und W. W. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1875 (1945).
- 35) F. Gerson und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 42, 1877 (1959).
- 36) G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961.
- 37) R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, Academic Press, London, New York 1969.
- 38) H. A. Staab, Einführung in die theoretische Organische Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 39) W. Hanstein, H. J. Berwin und T. G. Traylor, J. Amer. Chem. Soc. 92, 829 (1970); vgl. [37], S. 61.
- 40) H. Sakurai, J. Org. Chem. 35, 2807 (1970).
- 41) R. R. Minesinger, E. G. Kayser und M. J. Kamlet, J. Org. Chem. 36, 1342 (1971).
- 42) R. Allmann, Z. Kristallogr. 128, 115 (1969).
- 43) T. Förster, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 54, 42 (1950); vgl. auch: A. Weller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 56, 662 (1952); 60, 1144 (1956); A. Weller in Progress in Reaction Kinetics (Hrsg.: G. Porter), Pergamon Press, London 1961, S. 187.
- 44) L. A. Jones und C. K. Hancock, J. Org. Chem. 25, 226 (1960).
- 45) L. M. Yagupol'skii und L. Z. Gandel'sman, J. Gen. Chem. (USSR) 35, 1259 (1965); 37, 1992 (1967); C. A. 63, 15011g; 68, 31029z.

- 46) G. H. Brown, J. Figueras, R. J. Gledhill, C. J. Kibler, F. C. McCrossen, S. M. Parmerter, P. W. Wittum und A. Weissberger, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2919 (1957).
- 47) J. Figueras, P. W. Scullard und A. R. Mack, J. Org. Chem. 26, 3497 (1971).
- 48) J. Griffiths, J. Chem. Soc. (B) 1971, 801.
- 49) a) W. Y. Youden, Statistical Methods for Chemists, Wiley, New York 1951;
b) K. Doerffel, Z. Anal. Chem. 185, 1 (1962).
- 50) R. W. Alder, R. Baker und J. M. Brown, Mechanism in Organic Chemistry, Wiley Interscience, London 1971.
- 51) C. K. Hancock, J. Chem. Educ. 42, 608 (1965).
- 52) Y. Kondo, T. Matsui und N. Tokura, Buíl. Chem. Soc. Jap. 42, 1037 (1969).
- 53) H. G. Zachmann, Mathematik für Chemiker, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 54) W. M. Schubert, H. Steadly und J. M. Craven, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1353 (1960).
- 55) H.-J. Timpe und H. G. O. Becker, Chimia 26, 473 (1972).
- 56) T. Matsui und N. Tokura, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 756 (1971).
- 57) K. Tamura, Y. Ogo und T. Imoto, Chem. Lett. 1973, 625.
- 58) D. H. Hey, J. Chem. Soc. 1931, 2476.
- 59) A. Burger und E. D. Hornbaker, J. Org. Chem. 18, 192 (1953).
- 60) S. V. Liebermann und R. Connor, Org. Syn., Coll. Vol. II, 441 (1943).
- 61) T. Nishimura, Org. Syn., Coll. Vol. IV, 713 (1963).
- 62) H. B. Hass und M. L. Bender, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1767 (1949).
- 63) N. L. Silver und D. W. Boykin Jr., J. Org. Chem. 35, 759 (1970).
- 64) S. Bodforss, Ber. Deut. Chem. Ges. 52, 142 (1919).
- 65) W. F. Cockburn, R. A. W. Johnstone und T. S. Stevens, J. Chem. Soc. 1960, 3340.
- 66) Yu. S. Shabarov, V. K. Potapov, N. M. Koloskova, A. A. Podterebkova, V. S. Svirina und R. Ya. Levina, Zh. Obshch. Khim. 35, 243 (1965); C. A. 62, 14536 d (1965).

- 67) H. H. Szmant und A. J. Basso, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4397 (1952).
- 68) W. Davey und J. R. Gwilt, J. Chem. Soc. 1957, 1008.
- 69) W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765 ff., Thieme, Stuttgart 1959.
- 70) J. A. Riddick und W. B. Bunger, Organic Solvents, in A. Weissberger (Hrsg.), Techniques of Chemistry, 3. Aufl., Bd. 2, Wiley-Interscience, New York, London 1970.
- 71) R. C. Weast (Hrsg.), Handbook of Chemistry and Physics, 50. Aufl., The Chemical Rubber Co., Cleveland 1970.
- 72) E. G. Cowley und J. R. Partington, J. Chem. Soc. 1938, 977.

Herrn Professor Dr. Christian Reichardt,
unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand,
danke ich für seinen Rat und seine Hilfe.

Lebenslauf

Am 30. Mai 1942 wurde ich als Sohn des Regierungs- und Schulrates Bruno Müller und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Lindemann, in Kassel geboren.

Von April 1949 an besuchte ich die Volksschule in Witzzenhausen/Werra, seit April 1953 das Realgymnasium in Bad Sooden - Allendorf. Nach Schulbesuchen in Großalmerode (Krs. Witzzenhausen) und Hess. - Lichtenau legte ich am 5. März 1962 an der Schwalm-schule in Treysa die Reifeprüfung ab.

Nach dem Wehrdienst von April 1962 bis März 1964 nahm ich mit dem Sommersemester 1964 an der Philipps-Universität in Marburg das Chemie-Studium auf. Ich legte am 9. November 1966 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 26. November 1969 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Danach fertigte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. C. Reichardt meine Diplomarbeit an. Seit Juli 1971 arbeitete ich an der vorliegenden Dissertation.

Ich war von Mai 1970 bis Juni 1972 am Institut für Organische Chemie und im Fachbereich Chemie als Wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt; seit Juli 1972 erhalte ich ein Promotions-Stipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz.

Seit dem 23. November 1973 bin ich verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Allmann, Dehnicke, Dimroth, G. Ebert, Hellner, R. W. Hoffmann, Kirmse, H. Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, F. P. Schäfer, G. Schmid, Schweig, Seelig, Reichardt und Walcher.

